

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 742**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2009 E 09784201 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2288581**

54 Título: **Adyuvante para aglutinante hidráulico**

30 Prioridad:

12.06.2008 FR 0803256

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

12.03.2014

73 Titular/es:

**SINIAT INTERNATIONAL (100.0%)
500, rue Marcel Demonque, Zone du Pôle
Technologique
84000 Avignon, FR**

72 Inventor/es:

**MEUNIER, LAURENT;
RINALDI, DAVID;
YAHIAOUI, HAKIMI y
FAURE, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 447 742 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

Adyuvante para aglutinante hidráulico

- 5 La presente invención tiene como objetivo la utilización de un adyuvante en aglutinantes hidráulicos, en particular, en los revoques con base de yeso o con base de sulfato de calcio anhidro.

10 Los revoques actuales basados en el yeso comprenden generalmente diversos aditivos o adyuvantes que permiten controlar el fraguado del revoque y, opcionalmente, la reología del revoque. En particular, es interesante para los fabricantes proporcionar revoques listos para utilizar en forma de pasta líquida o semilíquida en los que la hidratación del sulfato de calcio está bloqueada mediante agentes bloqueantes. La ventaja de este tipo de revoque listo para utilizar es que el usuario no necesita realizar una mezcla agua y yeso (amasado). Este bloqueo permite que el revestimiento permanezca en forma de pasta líquida o semilíquida y que no se endurezca dentro de su embalaje. Asimismo, el usuario del revoque necesitará desbloquear el yeso para permitir la reanudación de la hidratación mediante la adición de un agente desbloqueante.

15 Se conoce la utilización de polímeros acrílicos para bloquear los revoques con base de yeso o de sulfato de calcio anhidro.

- 20 Se conocen asimismo, a partir del documento EP 1 209 133, polímeros de vinilo utilizados como agente fluidificante de aglutinantes hidráulicos.

Ahora bien, cuando se pretende mejorar el rendimiento en el bloqueo de dichos polímeros, la práctica habitual comprende aumentar la cantidad de polímeros.

- 25 Para satisfacer las necesidades de los usuarios, ha resultado necesario encontrar un modo más eficiente para bloquear los revoques de yeso o sulfato de calcio anhidro, en particular durante períodos de bloqueo considerables (por ejemplo, superiores a un año).

- 30 De este modo, el problema que se propone resolver la presente invención es proporcionar un nuevo adyuvante apto para aumentar la duración del bloqueo de las composiciones de aglutinantes hidráulicos.

35 Inesperadamente, los presentes inventores han demostrado que es posible modificar los extremos de las cadenas de los polímeros acrílicos para obtener un adyuvante para aglomerantes hidráulicos útil como agente bloqueante de la hidratación del sulfato de calcio, obteniéndose un rendimiento mejorado del bloqueo.

Para ello, la presente invención propone la utilización de por lo menos un polímero o de una sal del mismo como adyuvante para los aglutinantes hidráulicos, presentando dicho polímero la fórmula (I)

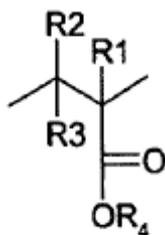
- 40 $Z-P-Z'$

en la que

Z es un extremo de la cadena y representa un átomo de hidrógeno, un grupo hipofosfito o un grupo fosfonato;

Z' es un extremo de la cadena y representa un grupo hipofosfito o fosfonato;

- 45 P representa un compuesto que comprende por lo menos una unidad de fórmula (II)



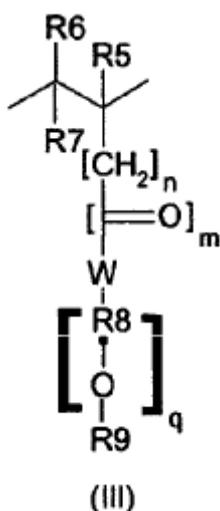
(II)

en la que

- 50 R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀, o un radical $-(CH_2)_p-COOR$ o una forma ionizada del mismo en la que p es 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o R es un radical alquilo de C₁ a C₆;

R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente, divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario; y que comprende opcionalmente por lo menos una unidad de fórmula (III)

- 55



R5, R6, R7 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀ o un radical -(CH₂)_n-(C=O)_m-W- (R8-O)_q-R9;

5 R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado de C₂ a C₂₀;

R9 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀;

W representa un átomo de oxígeno o un de nitrógeno;

n es un número entero comprendido entre 0 y 2;

m es un número entero igual a 0 o 1;

10 q es un número entero comprendido entre 0 y 200;

y cuyo grado de polimerización está comprendido entre 5 y 200

caracterizado porque se utiliza dicho polímero o una sal del mismo como agente bloqueante de la hidratación del sulfato de calcio y opcionalmente como agente fluidificante.

15 La presente invención proporciona asimismo un aglutinante hidráulico que comprende por lo menos dicho polímero o una sal del mismo, y la utilización de dicho aglutinante hidráulico para la realización de un revoque de relleno de juntas.

20 Por último, la presente invención proporciona un revoque de relleno de juntas que comprende por lo menos dicho polímero o una sal del mismo.

La presente invención ofrece ciertas ventajas significativas, en particular, el adyuvante según la presente invención permite bloquear la hidratación del sulfato de calcio durante por lo menos 6 meses, 12 meses, 18 meses o 24 meses, en función de la cantidad de adyuvante utilizado.

25 Otra ventaja de la presente invención es que el adyuvante según la presente invención presenta una mejor eficacia de bloqueo para una misma dosis y con una masa molar idéntica, en comparación con los agentes de bloqueo conocidos.

30 La presente invención ofrece la ventaja adicional de que el adyuvante según la presente invención se puede utilizar en dosis inferiores para una misma eficacia de bloqueo, en comparación con los agentes bloqueantes conocidos de una misma masa molar.

35 Según una variante de la presente invención, el adyuvante permite, como consecuencia de su propiedad fluidificante, formular revoques utilizando cantidades reducidas de agua con respecto a las cantidades utilizadas convencionalmente.

40 Por otro lado, según una variante de la presente invención, el adyuvante se puede utilizar como agente bloqueante y agente fluidificante, lo que evita la utilización de dos aditivos distintos para obtener el mismo resultado. El adyuvante según la presente invención se puede describir como producto "2 en 1".

Además, según una variante, el adyuvante según la presente invención tiene la ventaja de poder utilizarse únicamente como agente fluidificante.

45 Por último, la presente invención proporciona la ventaja de poder aplicarse en todas las industrias, en particular la industria de la construcción, la industria química (aditivos) y aplicarse en todos los mercados de la construcción (edificación, ingeniería civil o plantas de prefabricado), la industria de la construcción de elementos de escayola o la industria del cemento.

Otras ventajas y características de la presente invención se pondrán claramente de manifiesto a partir de la lectura de la descripción y de los ejemplos siguientes proporcionados a título puramente ilustrativo y no limitativo.

5 El término aglutinante significa, según la presente invención, cualquier compuesto que presente la propiedad de proporcionar cohesión a la formulación en la que se incorpora y permita proporcionar características mecánicas a dicha formulación (por ejemplo, resistencia a la compresión, a la tracción, a la adherencia). Dicho aglutinante se destina a unir elementos inertes, tales como áridos.

10 La expresión aglutinantes hidráulicos significa, según la presente invención, cualquier compuesto que presente la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permita obtener un sólido que presente características mecánicas. La expresión aglutinante hidráulico se refiere asimismo a los aglomerantes hídricos.

15 El término revoque significa, según la presente invención, una formulación semilíquida que, tras aplicarse, adquirirá ciertas propiedades mecánicas. Se pueden citar, como ejemplos de revoque, los revoques de taponamiento, de relleno, de relleno de juntas, de alisado o de acabado.

20 El término adyuvante significa, según la presente invención, cualquier compuesto que incorporado en una formulación permite proporcionar unas propiedades específicas.

La expresión agente bloqueante significa, según la presente invención, cualquier adyuvante que permite impedir el fraguado de un aglutinante hidráulico, durante un período de por lo menos 6 meses, en particular por lo menos 12 meses, utilizando una cantidad suficiente de agente bloqueante.

25 La expresión fluidificante significa, según la presente invención, cualquier aditivo que permita fluidificar.

La expresión agente de transferencia, según la presente invención, significa una molécula que reacciona con un polímero en crecimiento para detener la propagación, generando una especie reactiva que puede reactivar una nueva polimerización.

30 La expresión agente desbloqueante significa, según la presente invención, cualquier adyuvante que permita suprimir la acción bloqueante del agente bloqueante. Como agentes desbloqueantes aptos según la presente invención, se pueden mencionar las sales de aluminio, calcio, cinc, cobre o hierro, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el hidrogenosulfato de sodio, el hidrogenosulfato de potasio, sulfato de aluminio y potasio, y las mezclas de los mismos. El agente desbloqueante se puede utilizar en forma pulverulenta, líquida o de banda impregnada.

35 El término fraguado significa, según la presente invención, el paso al estado sólido por reacción química.

40 La expresión grado de expresión de polimerización (DPn) significa, según la presente invención, el grado de polimerización tal como se define en el **Compendium of Chemical Terminology** ("Compendio de terminología química"), publicado por la International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)). El grado de polimerización es el número promedio de unidades monoméricas por cadena polimérica tal como se calcula mediante la fórmula: $DPn = Mn/M0$ siendo Mn siendo la masa molar media numérica del polímero y M0 la masa molar de la unidad de la unidad monomérica constitutiva.

45 La presente invención se refiere a la utilización de por lo menos un polímero o de una sal del mismo como adyuvante para los aglutinantes hidráulicos, presentando dicho polímero la fórmula (I)



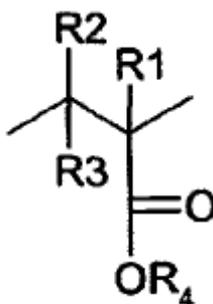
50 en la que

Z es un extremo de la cadena y representa un átomo de hidrógeno, un grupo hipofosfito o un grupo fosfonato;

Z' es un extremo de la cadena y representa un grupo hipofosfito o fosfonato;

P representa un compuesto que comprende por lo menos una unidad de fórmula (II)

55

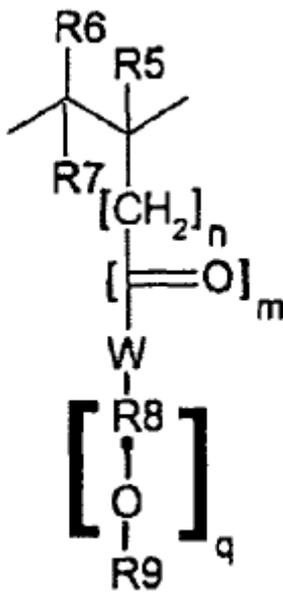


(II)

en la que

R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀, o un radical $-(CH_2)_p-COOR$ o una forma ionizada del mismo en la que p es 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o R es un radical alquilo de C₁ a C₆;

R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente, divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario; y que comprende opcionalmente por lo menos una unidad de fórmula (III)



(III)

R5, R6, R7 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀ o un radical $-(CH_2)_n-(C=O)_m-W-(R_8-O)_q-R_9$;

R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado de C₂ a C₂₀;

R9 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀;

W representa un átomo de oxígeno o un de nitrógeno;

n es un número entero comprendido entre 0 y 2;

m es un número entero igual a 0 o 1;

q es un número entero comprendido entre 0 y 200;

y cuyo grado de polimerización está comprendido entre 5 y 200;

caracterizado porque se utiliza dicho polímero o una sal del mismo como agente bloqueante de la hidratación del sulfato de calcio y opcionalmente como agente fluidificante.

Preferentemente, el grado de polimerización está comprendido entre 5 y 100, y aún más preferentemente entre 5 y 50.

Preferentemente, el polímero de la presente invención o una sal del mismo se utiliza como agente bloqueante y opcionalmente como agente fluidificante.

Preferentemente, el polímero de la presente invención o una sal del mismo se utiliza en los aglutinantes hidráulicos seleccionados de entre el yeso, el cemento, los morteros, los hormigones o los aglutinantes con una base de sulfato de calcio anhidro.

5 En particular, el polímero según la presente invención o una sal del mismo se utiliza en los yesos con una base de sulfato de calcio semihidratado (α o β).

Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical Z que representa un átomo de hidrógeno.

10 Preferentemente, el polímero según en la presente invención o una sal del mismo presenta un radical Z' que representa un grupo hipofosfito.

15 Según una variante, el polímero según en la presente invención o una sal del mismo presenta un radical Z' que representa un grupo fosfonato.

Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R1 que representa un átomo de hidrógeno.

20 Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R2 que representa un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R3 que representa un átomo de hidrógeno.

25 Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R4 que representa un átomo de hidrógeno.

30 Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R5 que representa un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R6 que representa un átomo de hidrógeno.

35 Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R7 que representa un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un átomo W que representa un átomo de oxígeno.

40 Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R8 que representa un radical alquilo en C₂.

45 Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R9 que representa un radical alquilo en C₁ o un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un número entero n comprendido entre 0 y 1.

50 Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo presenta un número entero q comprendido entre 2 y 100, preferentemente entre 2 y 50, ventajosamente entre 4 y 25.

Particularmente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo se puede utilizar para bloquear un aglutinante hidráulico, en particular, los revoques con una base de yeso.

55 Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo es particularmente apto para bloquear y, opcionalmente, para controlar, tras el desbloqueo, el flujo de los revoques con una base de yeso bloqueados previamente.

60 Más particularmente, según una variante, el polímero según la presente invención permitirá formular revoques que contengan menos agua y controlar el flujo de dicho revoque tras el desbloqueo.

El polímero según la presente invención o las sales del mismo pueden presentar una estructura química diversa. En particular, la distribución de las unidades (II) y (III) en el interior del polímero puede variar de una molécula a otra. Particularmente, el polímero según la presente invención puede presentar una estructura en bloque, estadística, alterna o en gradiente.

65

Se entiende por estructura en bloque según la presente invención una estructura que comprende bloques distintos de cada una de las unidades de monómero.

5 Se entiende por estructura estadística según la presente invención una estructura que comprende las unidades de monómero distribuidas de un modo estadístico o incluso aleatorio en la cadena polimérica.

Se entiende por estructura alterna según la presente invención una estructura en que las unidades de monómero se alternan en la cadena polimérica.

10 Se entiende por estructura en gradiente según la presente invención una estructura en la que la concentración de cada unidad de monómero varía de un modo inversamente proporcional con respecto a la otra.

15 Preferentemente, el polímero según la presente invención presentará una estructura estadística.

Preferentemente, las proporciones relativas de las unidades (II) con respecto a las unidades (III) en el polímero pueden variar entre 1/99 y 100/0 de proporción en el número de unidades.

20 Preferentemente la proporción relativa de las unidades (II) con respecto a las unidades (III) está comprendida entre 70/30 y 100/0.

Más preferentemente la proporción relativa de las unidades (II) con respecto a las unidades (III) está comprendida entre 80/20 y 100/0.

25 Según una variante de la presente invención, la proporción relativa de las unidades (II) con respecto a las unidades (III) está comprendida entre 80/20 y 99/1.

Según otra variante de la presente invención, la proporción relativa de las unidades (II) con respecto a las unidades (III) es de 100/0.

30 El polímero según la presente invención o las sales del mismo presentan un grado de polimerización comprendido entre 5 y 200, preferentemente entre 5 y 100, y aún más preferentemente entre 5 y 50.

35 El polímero según la presente invención o las sales del mismo presentan un peso molecular comprendido entre 350 y 50.000 dalton. Por ejemplo, cuando el polímero según la presente invención comprende únicamente unidades (II), la masa molar está comprendida entre 350 y 15.000, más particularmente entre 350 y 7.500 dalton, preferentemente entre 350 y 3.750 dalton.

40 El polímero según la presente invención se puede presentar en forma de sal o de ácido, en su totalidad o en parte. Las sales o iones aptos según la presente invención se pueden seleccionar de entre las bases o mezclas conocidas por los expertos en la materia, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico o una amina primaria, secundaria o terciaria, o incluso metales tales como los descritos en la tabla periódica de los elementos, en particular los metales alcalinos o los metales alcalinotérreos. Otros metales, tales como metales de transición pueden resultar asimismo aptos.

45 Los polímeros se obtienen por (co)polimerización, preferentemente de tipo radical de monómeros aptos. Los expertos en la materia pueden realizar la (co)polimerización de un modo convencional.

50 El término (co)polimerización significa, según la presente invención, polimerización o copolimerización.

Preferentemente, el polímero según la presente invención se realiza a partir de monómeros de ácido acrílico.

55 La concentración del polímero según la presente invención en la formulación depende de la aplicación pretendida. El polímero según la presente invención se puede utilizar en forma de disolución líquida, por ejemplo una disolución acuosa, en forma de dispersión o incluso en forma pulverulenta. Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo se utilizará con una concentración comprendida entre el 0,01 y el 10%, preferentemente entre el 0,1 y el 5%, aún más preferentemente entre el 0,2 y el 2% en peso seco de polímero con respecto al peso seco de aglutinante hidráulico.

60 Por último, el polímero utilizado en la presente invención se puede utilizar solo o junto con uno o más adyuvantes tales como un acelerador, un retardador, un espesante, un agente reológico u opcionalmente otro dispersante, para ajustar las propiedades reológicas y el fraguado del material.

65 La presente invención tiene asimismo como objetivo un aglutinante hidráulico que comprende por lo menos un polímero o una de sus sales según la presente invención, presentando dicho polímero la fórmula (I)

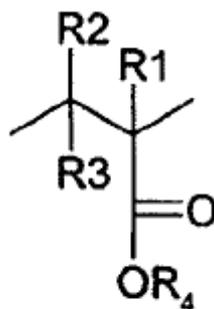


en la que

Z es un extremo de la cadena y representa un átomo de hidrógeno, un grupo hipofosfito o un grupo fosfonato;

5 Z' es un extremo de la cadena y representa un grupo hipofosfito o fosfonato;

P representa un compuesto que comprende por lo menos una unidad de fórmula (II)



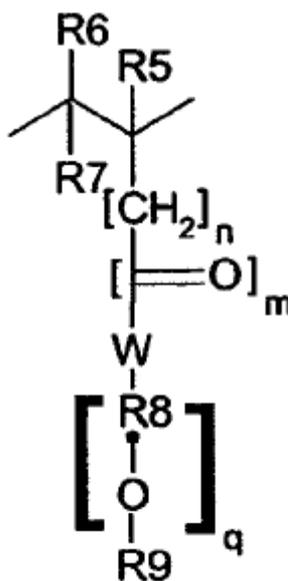
(II)

10

en la que

R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀, o un radical -(CH₂)_p-COOR o una forma ionizada del mismo en la que p es 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o R es un radical alquilo de C₁ a C₆;

15 R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente, divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario; y que comprende opcionalmente por lo menos una unidad de fórmula (III)



(III)

20 R5, R6, R7 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀ o un radical -(CH₂)_n-(C=O)_m-W- (R8-O)_q-R9;

R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado de C₂ a C₂₀;

R9 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀;

W representa un átomo de oxígeno o un de nitrógeno;

25 n es un número entero comprendido entre 0 y 2;

m es un número entero igual a 0 o 1;

q es un número entero comprendido entre 0 y 200;

y cuyo grado de polimerización está comprendido entre 5 y 200.

El polímero según la invención o una sal del mismo se puede incorporar en el aglutinante hidráulico en forma pulverulenta, de solución líquida o de dispersión.

5 El aglutinante hidráulico según la presente invención se puede utilizar en la realización de un revoque de relleno de juntas.

10 La concentración del polímero según la presente invención en el revoque depende de la aplicación pretendida. Preferentemente, el polímero según la presente invención o una sal del mismo se utilizará con una concentración comprendida entre el 0,01 y el 5%, preferentemente entre el 0,02 y el 2%, ventajosamente entre el 0,02 y el 1% en peso seco de polímero con respecto al peso seco del revoque.

15 El aglutinante hidráulico según la presente invención se puede utilizar particularmente en la realización de un revoque de relleno de juntas.

20 La presente invención tiene asimismo como objetivo adicional un revoque de relleno de juntas que comprende por lo menos un polímero de fórmula (I), o una sal del mismo, o que se obtiene a partir de un aglutinante hidráulico que comprende por lo menos un polímero de fórmula (I) o una sal del mismo

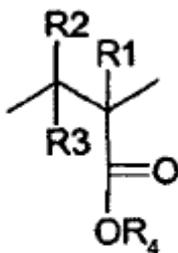


en la que

25 Z es un extremo de la cadena y representa un átomo de hidrógeno, un grupo hipofosfito o un grupo fosfonato;

Z' es un extremo de la cadena y representa un grupo hipofosfito o fosfonato;

P representa un compuesto que comprende por lo menos una unidad de fórmula (II)



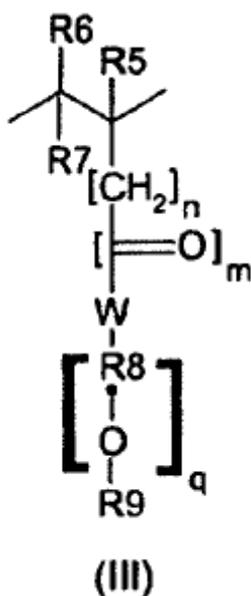
(II)

en la que

30 R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀, o un radical -(CH₂)_p-COOR o una forma ionizada del mismo en la que p es 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o R es un radical alquilo de C₁ a C₆;

R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente, divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario; y que comprende opcionalmente por lo menos una unidad de fórmula (III)

35



R5, R6, R7 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀ o un radical -(CH₂)_n-(C=O)_m-W- (R8-O)_q-R9;

R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado de C₂ a C₂₀;

5 R9 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀;

W representa un átomo de oxígeno o un de nitrógeno;

n es un número entero comprendido entre 0 y 2;

m es un número entero igual a 0 o 1;

q es un número entero comprendido entre 0 y 200;

10 y cuyo grado de polimerización está comprendido entre 5 y 200, preferentemente entre 5 y 100, y aún más preferentemente entre 5 y 50.

La figura 1 representa un ejemplo de cromatograma (intensidad de la señal como una función de la masa molar), obtenido para la determinación de la masa molar en un pico de un polímero de masa M_p = 4.000 g/mol.

15

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

20 Condiciones experimentales para la determinación de las masas molares.

Los polímeros se analizaron por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC o GPC). Las masas molares se determinaron con respecto a una calibración con un poliacrilato de sodio (Polymer Laboratories). La información sobre el equipo y las condiciones de análisis se indican en la tabla siguiente:

25

		GPC acuosa
Waters 515 HPLC Pump		T de inyección: ambiente T del sensor: 35 °C
Waters 517 plus Autosampler		
Waters 2410 Refractive Index Detector		T de las columnas: 35 °C
3 Columnas Aquagel en serie: mixta, OH40 y OH30		
Eluyente	solución acuosa ultrapura de NaNO ₃ a 0,1 N; NaH ₂ PO ₄ 0,01 N neutralización a un pH = 7 con NaOH Caudal 1 ml/min	

La cromatografía permite obtener un cromatograma del tipo del de la figura 1 (intensidad de señal como una función de la masa molar). La masa molar en el pico (M_p) corresponde a la masa molar de las especies que dan una señal más fuerte.

30

Ejemplo 1: Síntesis de un homopolímero de ácido acrílico con extremo(s) de cadena de hipofosito(s) - polímero 1

En un matraz de tres bocas de 100 ml se pesaron respectivamente los compuestos siguientes:

35

- 10,1 g de ácido acrílico

- 0,613 g de hipofosfito sódico hidratado
- 30 g de agua desmineralizada.

5 A continuación se adaptó el matraz a un montaje que comprendía un refrigerante, una cánula de nitrógeno y una sonda de temperatura. La agitación se proporcionó magnéticamente. Se instaló un baño de calor debajo del matraz y se ajustó la temperatura a 80 °C. Una vez alcanzada la temperatura pretendida y una desgasificación suficiente del medio reactivo (15 minutos), se añadieron 0,41 g de ácido 4,4-azobis-(4-cianoaléxico). El medio se mantuvo durante 2 horas a 80 °C. Tras enfriar, se obtuvo una disolución acuosa clara incolora del polímero en disolución.

10 La masa molar en el pico del polímero obtenido es de 11.600 g/mol (Mp).

Todas las manipulaciones se realizaron según el mismo procedimiento.

15 En el caso de la síntesis de copolímeros puede añadirse el segundo monómero durante la pesada inicial del ácido acrílico. Una variante del procedimiento podría consistir en añadir el/los monómero(s) de una sola vez o en varias veces.

20 Según el procedimiento, el agente de transferencia se puede añadir al inicio y/o en una o más veces. En función de las masas poliméricas previstas, se ajusta la cantidad de agente de transferencia y/o se modifica el procedimiento de síntesis: se añaden los compuestos de un modo continuo y/o discontinuo, de una sola vez o en varias veces.

Ejemplo 2: Síntesis de un homopolímero de ácido acrílico con extremo(s) de cadena de hipofosfito(s) - polímero 2

25 En un matraz de tres bocas de 100 ml se pesaron respectivamente los compuestos siguientes:

- 30 g de agua desmineralizada.
- 1,97 g de hipofosfito sódico hidratado

30 A continuación se adaptó el matraz a un montaje que comprendía un refrigerante, una cánula de nitrógeno y una sonda de temperatura. La agitación se proporcionó magnéticamente. Se instaló un baño de calor debajo del matraz y se ajustó la temperatura a 80 °C. Una vez alcanzada la temperatura pretendida y una desgasificación suficiente del medio reactivo (15 minutos), se procede a colar las 2 disoluciones siguientes durante 2 h:

- 35 1- 20,20 g de ácido acrílico en 39,6 g de agua desmineralizada
- 2 - 0,80 g de ácido 4,4-azobis-(4-cianoaléxico), 20 g de agua desmineralizada y 0,30 g de gránulos de NaOH

Tras colar, el medio se mantuvo durante 1 hora a 80 °C. Tras enfriar, se obtuvo una disolución acuosa clara incolora del polímero en disolución.

40 La masa molar en el pico del polímero obtenido es de 1710 g/mol (Mp).

Ejemplos 3 a 5: Síntesis de homopolímeros de ácido acrílico con extremo(s) de cadena de hidrofosfito(s) - polímeros 3 a 5

45 El conjunto de polimerizaciones mostradas en la tabla 1 se realizó mediante el procedimiento del ejemplo 1. La tabla siguiente 1 presenta las condiciones de preparación de los polímeros 3 a 5.

Tabla 1.

Ejemplo	Naturaleza del polímero obtenido	Agente de transferencia (AT)	% mol AT	Masa en el pico (Mp)
polímero 3 (<u>ejemplo comparativo</u>)	poliacrilato con extremo de cadena de hipofosfito	HPNa	2	45.630
polímero 4	poliacrilato con extremo de cadena de hipofosfito	HPNa	8	6964
polímero 5	poliacrilato con extremo de cadena de hipofosfito	HPNa	10	6525

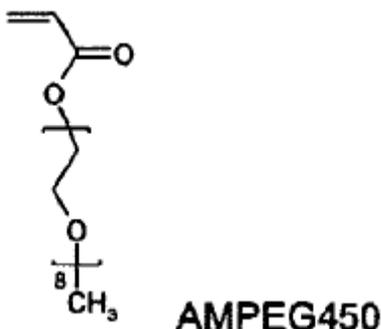
50 Ejemplo 8: Síntesis de un copolímero con base de ácido acrílico y un macromonómero de fórmula (III) con extremo(s) de cadena de hipofosfito(s) - polímero 6

55 En un matraz de tres bocas de 100 ml se pesaron respectivamente:

- 7,83 g de ácido acrílico
- 2,82 g de AMPEG450
- 0,49 g de hipofosfito sódico hidratado
- 40,0 g de agua desmineralizada.

5 A continuación se adaptó el matraz a un montaje que comprendía un refrigerante, una cánula de nitrógeno y una sonda de temperatura. La agitación se proporcionó magnéticamente. Se instaló un baño de calor debajo del matraz y se ajustó la temperatura a 80 °C. Una vez alcanzada la temperatura pretendida y una desgasificación suficiente del medio reactivo (15 minutos), se añadieron 0,474 g de ácido 4,4-azobis-(4-cianoaléxico). El medio se mantuvo
10 durante 2 horas a 80 °C. Tras enfriar, se obtuvo una disolución acuosa clara incolora del polímero en disolución.

La masa molar en el pico del copolímero obtenido es de 45.900 g/mol (Mp). El polímero contenía, en promedio, un 95% de moles de unidades de ácido acrílico y un 5% de moles de unidades de AMPEG450.



15 Ejemplo 7: Síntesis de un copolímero con base de ácido acrílico y un macromonómero de fórmula (III) con extremo(s) de cadena de hipofosfito(s) - polímero 7

20 En un matraz de tres bocas de 100 ml se pesaron respectivamente los compuestos siguientes:

- 10 g de agua desmineralizada.
- 0,757 g de hipofosfito sódico hidratado

25 A continuación se adaptó el matraz a un montaje que comprendía un refrigerante, una cánula de nitrógeno y una sonda de temperatura. La agitación se proporcionó magnéticamente. Se instaló un baño de calor debajo del matraz y se ajustó la temperatura a 80 °C. Una vez alcanzada la temperatura pretendida y una desgasificación suficiente del medio reactivo (15 minutos), se procede a colar las 2 disoluciones siguientes durante 2 h:

- 30 1- 7,70 g de ácido acrílico y 2,80 g de AMPEG450 en 20 g de agua desmineralizada
2 - 0,48 g de ácido 4,4-azobis-(4-cianoaléxico), 20 g de agua desmineralizada y 0,15 g de gránulos de NaOH

Tras colar, el medio se mantuvo durante 1 hora a 80 °C. Tras enfriar, se obtuvo una disolución acuosa clara incolora del polímero en disolución.

35 La masa molar en el pico del polímero obtenido es de 4000 g/mol (Mp).

Ejemplo 8: Síntesis de copolímeros con base de ácido acrílico y un macromonómero de fórmula (III) con extremo(s) de cadena controlado(s) - polímeros 8

40 El conjunto de polimerizaciones mostradas en la tabla 1 se realizó mediante el procedimiento del ejemplo 6. La tabla siguiente 2 presenta las condiciones de preparación del polímero 6.

Tabla 2

45

Ejemplo	Naturaleza del polímero obtenido	Agente de transferencia (AT)	% mol AT	Masa en el pico (Mp)
polímero 6	Poli(AA-co-AMPEG450) (95/5) con extremo de cadena de hipofosfito	HPNa	8	34.100

Ejemplo 9: Análisis del efecto bloqueante de los polímeros 1 a 5 en una pasta líquida de sulfato de calcio semihidratado:

El efecto bloqueante de los polímeros 1 a 5 se analizó en una pasta líquida de sulfato de calcio semihidrato (SH) mezclado con una relación agua / polvo (E/P = 0,60). El tiempo de bloqueo se analizó visualmente. El yeso era un yeso β natural SELECTA (Lafarge). Se analizaron dos dosis distintas.

5 La tabla 3 muestra los resultados de los períodos de bloqueo obtenidos con los polímeros 1 a 5.

TABLA 3

	Duración del bloqueo (meses)	
	Dosis 0,1% en peso/SH	Dosis 0,2% en peso/SH
polímero 1	< 0,1	< 0,1
polímero 2	0,8	8,9
polímero 3 (ejemplo comparativo)	< 0,1	< 0,1
polímero 4	< 0,1	4,9
polímero 5	< 0,1	5,8

10 Para una dosis el 0,1% en peso/SH, los valores de retardo en el fraguado inferiores a 0,1 mes obtenidos con los polímeros 1, 3, 4 y 5 confirman que cuanto mayor es el tamaño de los polímeros, menor es la eficacia en el retardo.

Para una dosis del 0,2% en peso/SH, se confirma la tendencia y el polímero 2 presenta el mayor rendimiento en el bloqueo.

15 Ejemplo 9: Análisis del efecto bloqueante de los polímeros 6 a 8 en una pasta líquida de sulfato de calcio semihidratado:

20 El efecto bloqueante de los polímeros 6 a 8 se analizó en una pasta líquida de sulfato de calcio semihidrato (SH) mezclado con una relación agua / polvo (A/P = 0,60). El tiempo de bloqueo se analizó visualmente. El yeso era un yeso β natural SELECTA (Lafarge). Se analizaron dos dosis distintas.

La tabla 6 muestra los resultados de los períodos de bloqueo obtenidos con los polímeros 1 a 17.

25 **TABLA 6**

	Duración del bloqueo (meses)	
	Dosis 0,2% en peso/SH	Dosis 0,5% en peso/SH
polímero 6	0,1	5,5
polímero 7	2,2	> 8
polímero 8	0,2	6,6

Como en el caso de los homopolímeros, los copolímeros presentan una potencia bloqueante más fuerte al disminuir su masa molar. Esta tendencia se ha comprobado tanto con dosis reducidas (0,2% en peso/SH) como en dosis elevadas (0,5% en peso/SH).

30

REIVINDICACIONES

1. Utilización de por lo menos un polímero o de una sal del mismo como adyuvante para los aglutinantes hidráulicos, presentando dicho polímero la fórmula (I)

5

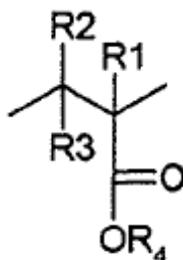


en la que

Z es un extremo de la cadena y representa un átomo de hidrógeno, un grupo hipofosfito o un grupo fosfonato;

10 Z' es un extremo de la cadena y representa un grupo hipofosfito o fosfonato;

P representa un compuesto que comprende por lo menos una unidad de fórmula (II)

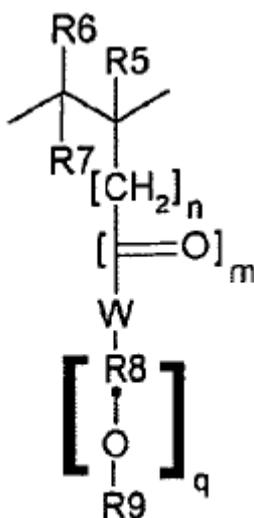


(II)

15 en la que

R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀, o un radical -(CH₂)_p-COOR o una forma ionizada del mismo en la que p es 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o R es un radical alquilo de C₁ a C₆;

20 R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente, divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario; y que comprende opcionalmente por lo menos una unidad de fórmula (III)



(III)

25 R5, R6, R7 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀ o un radical -(CH₂)_n-(C=O)_m-W- (R8-O)_q-R9;

R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀;

R9 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀; W representa un átomo de oxígeno o un de nitrógeno;

30 n es un número entero comprendido entre 0 y 2;

m es un número entero igual a 0 o 1;

q es un número entero comprendido entre 0 y 200;

y cuyo grado de polimerización está comprendido entre 5 y 200

caracterizado porque se utiliza dicho polímero o una sal del mismo como agente bloqueante de la hidratación del sulfato de calcio y opcionalmente como agente fluidificante.

- 5 2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada porque** dicho polímero o una sal del mismo se utiliza en los aglutinantes hidráulicos seleccionados de entre el yeso, el cemento, los morteros, los hormigones o los aglutinantes con una base de sulfato de calcio anhidro.
- 10 3. Utilización según la reivindicación 2, **caracterizada porque** dicho polímero o una sal del mismo se utiliza en los yesos con una base de sulfato de calcio semihidratado (α o β).
- 15 4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** dicho polímero se utiliza con un radical R1 que representa un átomo de hidrógeno.
5. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** dicho polímero se utiliza con un radical R2 que representa un átomo de hidrógeno.
- 20 6. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** dicho polímero se utiliza con un radical R3 que representa un átomo de hidrógeno.
7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** dicho polímero se utiliza con un radical Z que representa un átomo de hidrógeno.
- 25 8. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** dicho polímero se utiliza con un radical Z' que representa un grupo hipofosfito.
- 30 9. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** dicho polímero se utiliza con un radical Z' que representa un grupo fosfonato.
10. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** dicho polímero se utiliza con una proporción relativa de las unidades (II) con respecto a las unidades (III) que varían entre 1/99 y 100/0 de proporción en el número de unidades.
- 35 11. Aglutinante hidráulico que comprende por lo menos un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Utilización de un aglutinante hidráulico según la reivindicación 11 en la realización de un revoque de relleno de juntas.
- 40 13. Revoque de relleno de juntas que comprende por lo menos un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

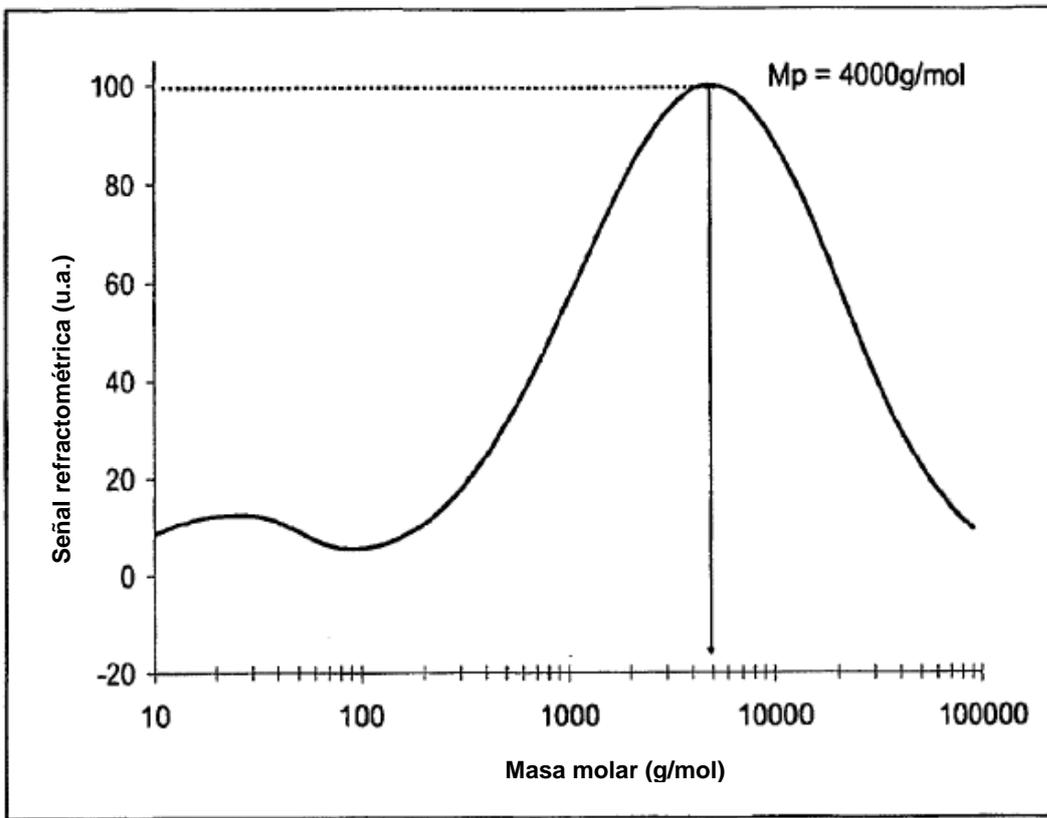


Figura 1