

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 479**

51 Int. Cl.:

C08L 29/10 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

C08L 35/08 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2009 E 09756514 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2373736**

54 Título: **Agente dispersante que contiene mezcla de copolímeros**

30 Prioridad:

08.12.2008 EP 08170966

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

05.06.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VIERLE, MARIO;
LORENZ, KLAUS;
FLAKUS, SILKE;
WAGNER, PETRA;
SCHOLZ, CHRISTIAN;
WIMMER, BARBARA;
BICHLER, MANFRED;
HARTL, ANGELIKA y
WINKLBAUER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 465 479 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

Agente dispersante que contiene mezcla de copolímeros

La presente invención se refiere a una mezcla de polímero, un agente dispersante, la producción de la mezcla de polímero y el agente dispersante así como el empleo de la mezcla de polímero.

- 5 Se sabe que para el mejoramiento de su capacidad para ser procesadas, es decir capacidad para ser amasadas, capacidad para ser aplicadas con brocha, capacidad para ser inyectadas, capacidad para ser bombeadas o capacidad para fluir, a las pastas acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas en polvo, como arcillas, harina de silicato, tiza, hollín, harina de rocas y agentes hidráulicos ligantes, frecuentemente se añaden aditivos en forma de agentes dispersantes. Tales aditivos están en capacidad de impedir la formación de aglomerados de materia sólida, de dispersar las partículas que ya está presentes y recientemente formadas por hidratación y de este modo mejorar la capacidad para ser procesadas. Este efecto es empleado en particular también específicamente en la producción de mezclas de materiales que contienen agentes ligantes como cemento, cal, yeso, semihidrato o anhidrita.

- 10 Para transformar esta mezcla de materiales a base de los mencionados agentes ligantes en una forma que pueda ser procesada y lista para el uso, por regla general es necesaria esencialmente más agua de amasado comparada con la que sería necesaria para los subsiguientes procesos de hidratación o bien curado. La fracción de espacios vacíos en el cuerpo de hormigón formados por el agua en exceso que posteriormente se evaporará conduce a una fortaleza y consistencia mecánicas significativamente deterioradas.

- 15 Con objeto de reducir esta fracción de agua en exceso para una consistencia de procesamiento especificada y/o para mejorar la capacidad para ser procesada con una relación agua/agente ligante especificada, se emplean aditivos que en general son denominados como agentes de reducción de agua o de fluidez. En la práctica, como tales agentes se emplean en particular copolímeros, que son producidos mediante copolimerización por radicales libres de monómeros ácidos y/o monómeros de derivados ácidos con macromonómeros de poliéter.

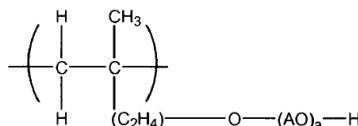
- 20 En la WO 2005/075529 se describen copolímeros que, aparte de unidades estructurales de monómeros ácidos, como unidades estructurales de macromonómero de poliéter exhiben unidades estructurales de hidroxibutilvinilpolietilenglicol. Tales tipos de copolímeros son distribuidos ampliamente como agentes de fluidez de elevado desempeño, puesto que estos exhiben excelentes propiedades de aplicación.

- 25 A pesar de que los copolímeros descritos son vistos como agentes de fluidez económicos de alto desempeño, existe además un empeño de mejorar aún más la calidad y la rentabilidad de los copolímeros.

- 30 El objetivo en el que se basa la presente invención es con ello, poner a disposición un agente dispersante económico para agentes ligantes hidráulicos, el cual sea particularmente bien adecuado como agente de fluidez para el concreto.

- 35 La solución a este objetivo es una mezcla de polímero que contiene 3 a 90 % en peso de un copolímero H así como 3 a 90 % en peso de un copolímero K, donde los copolímeros H y K exhiben en cada caso unidades estructurales de macromonómeros de poliéter y unidades estructurales de monómeros ácidos, las cuales están presentes en los copolímeros H y K en cada caso en una relación molar de 1 : 20 a 1 : 1, así como por lo menos 20 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero H y por lo menos 25 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero K están presentes en cada caso en forma de unidades estructurales de monómero ácido, por lo menos 60 % molar de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H están representadas por unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter de la fórmula general (Ia)

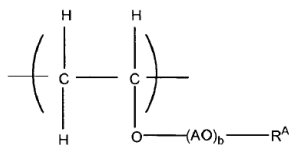
(Ia)



- 40 con A igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 , así como a igual o diferente y representado por un número entero entre 4 y 300 ,

por lo menos 60 % molar de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero K son representadas por unidad estructural β de derivado del viniloxipoliéter de la fórmula general (Ib)

(1b)



con

R^A igual o diferente así como representado por un átomo de hidrógeno, grupo alquilo C_1 - C_{12} lineal o ramificado, grupo cicloalquilo C_5 - C_8 , grupo fenilo o grupo arilalquilo C_7 - C_{12} ,

5 A igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 , así como

b igual o diferente así como representado por un número entero de $6 - 450$,

10 donde el número promedio aritmético de los grupos alquileo A de las unidades estructurales que pertenecen a la unidad estructural β de derivado de viniloxipoliéter, es mayor en por lo menos el factor de $1,5$ al número promedio aritmético de los grupos alquileo A de las unidades estructurales que pertenecen a la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter.

15 Las unidades estructurales de monómero ácido son generadas mediante copolimerización de los correspondientes monómeros de ácido. En esta relación, como monómeros de ácido deberían entenderse monómeros que exhiben por lo menos un doble enlace de carbono, que pueden copolimerizar por radicales libres, que contienen por lo menos una función ácido y reaccionan en el medio acuoso como ácidos. Además, como monómeros de ácidos deberían entenderse monómeros que exhiben, por lo menos un doble enlace de carbono, que pueden copolimerizar por radicales libres, los cuales debido a la reacción de hidrólisis en el medio acuoso forman por lo menos una función ácido y en el medio acuoso reaccionan como ácidos (ejemplo: anhídrido maleico o ésteres que pueden hidrolizarse dando reacción básica como acrilato de etilo). Las unidades estructurales de macromonómero de poliéter son generadas mediante copolimerización de los correspondientes macromonómeros de poliéter. En esta relación, en el sentido de la presente invención, son macromonómeros de poliéter son compuestos que pueden copolimerizar por radicales libres, con por lo menos un doble enlace de carbono, que exhiben átomos de oxígeno de éter. Con ello, las unidades estructurales de macromonómero de poliéter presentes en el copolímero exhiben en cada caso por lo menos una cadena lateral, la cual contiene el átomo de oxígeno de éter.

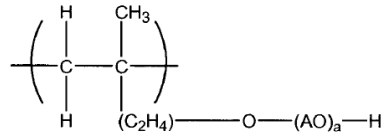
25 En general puede decirse que el modo de acción de copolímeros que exhiben unidades estructurales relevantes de macromonómeros de poliéter así como unidades estructurales de ácido, es determinado por sus parámetros estructurales. El espectro de acción de los correspondientes copolímeros de alto desempeño cubre el ancho de banda total desde reducción extrema de agua hasta preservación extrema de la consistencia, donde los parámetros estructurales que cuidan de la reducción de agua, se oponen a una buena preservación de la consistencia. De este modo, aparte de la cantidad de carga por unidad de masa, también es determinante la longitud de las cadenas laterales, por ejemplo respecto a la capacidad de reducción de agua. Para la respectiva aplicación práctica, frecuentemente es óptimo un "compromiso" respecto a la elección de cadenas laterales cortas y largas, donde se reconocería que las mezclas de cadenas laterales cortas y largas ofrecen mayormente a este respecto la mejor solución. La presente invención materializa cómo tales mezclas son producidas de manera económica y con valor cualitativamente alto. Las unidades estructurales del macromonómero de poliéter del copolímero K, que son del tipo del viniloxipoliéter, se dejan copolimerizar más fácilmente con cadenas laterales largas de poliéter debido a la reactividad superior del monómero correspondiente (por consiguiente también más fácilmente con un bajo contenido residual de monómero) comparadas con las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H, las cuales son del tipo isoprenolpoliéter. Con ello, comparado con el copolímero H, el copolímero K puede producirse de manera más sencilla con un valor cualitativo mayor, con cadenas laterales largas de poliéter. Sin embargo, el copolímero H puede ser producido también de manera comparativa fácil y efectiva (con bajo contenido residual de monómero) con cadenas laterales cortas, donde los monómeros correspondientes del tipo isoprenolpoliéter son vistos como materias primas comparativamente disponibles a bajo costo. En resumen, puede decirse que la mezcla de polímeros acorde con la invención representa un agente dispersante para agente ligante hidráulico, de alto valor cualitativo y particularmente económica.

45 Mayormente, la mezcla de polímeros acorde con la invención contiene 11 a 75 % en peso de un copolímero H así como 6 a 55 % en peso de un copolímero K.

Preferiblemente está presente por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero H y por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero K en cada caso en forma de unidades estructurales de monómero ácido.

Por regla general, por lo menos 85 % molar de las unidades estructurales de macromonomero de poliéter del copolímero H está representado por la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter de la fórmula general (Ia)

(Ia)



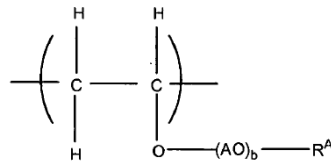
5 con

A igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 , así como

a igual o diferente y representado por un número entero entre 5 y 39 .

Típicamente por lo menos 85 % molar de las unidades estructurales de macromonomero de poliéter del copolímero K está representado por la unidad estructural β de derivado de viniloxipoliéter de la fórmula general (Ib)

(Ib)



10

con R^A igual o diferente así como representado por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado, grupo cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$, grupo fenilo o grupo arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$,

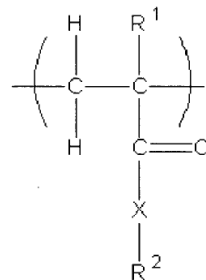
A igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 , así como

15 b igual o diferente así como representado por un número entero de $41 - 400$.

Normalmente, el número promedio aritmético de los grupos alquileo A de las unidades estructurales que pertenece a la unidad estructural β de derivado de viniloxipoliéter es mayor en por lo menos un factor de 2 al número promedio aritmético de los grupos alquileo A de las unidades estructurales que pertenecen a la unidad estructural α del derivado de isoprenolpoliéter.

20 Por regla general, las unidades estructurales de ácido de los copolímeros H y K están presentes en cada caso según una de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId)

(IIa)



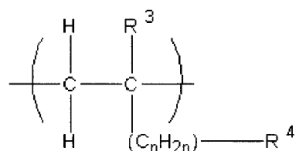
con

R¹ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

X igual o diferente así como representado por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o por una unidad no presente;

5 R² es igual o diferente así como representado por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H sustituido en para, con la condición de que en caso de que X sea una unidad no presente, R² está representado por OH;

(IIb)



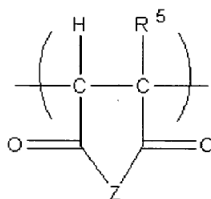
con

R³ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

n = 0, 1, 2, 3 o 4

10 R⁴ igual o diferente así como representado por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H presente sustituido en para;

(IIc)

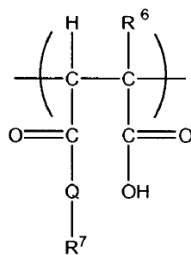


con

R⁵ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

Z es igual o diferente así como representado por O y/o NH;

(II d)



15

con

R⁶ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

Q igual o diferente así como representado por NH y/o O;

20 R⁷ igual o diferente así como representado por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})e-O-(A'O)_a-R⁹ con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = C_xH_{2x'} con x' = 2, 3, 4 o 5 y/o

$\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$ -, α = un número entero de 1 a 350 con R^9 igual o diferente así como representado por un grupo alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_4$ no ramificado o ramificado.

5 Frecuentemente las unidades estructurales de ácido de los copolímeros H y K son generadas en cada caso mediante copolimerización de los monómeros ácidos de ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico y/o monoésteres del ácido maleico.

Dependiendo del valor de pH, las unidades estructurales de monómero ácido pueden estar presentes también en forma desprotonada como sal, donde son entonces típicos los iones contrarios Na^+ , K^+ así como Ca^{2+} .

10 Típicamente, las unidades estructurales β de derivado de viniloxipoliéter del copolímero K son generadas mediante copolimerización de hidroxibutilviniléter alcoxlado con preferiblemente un número promedio aritmético de grupos oxialquileno de 41 a 400.

Los copolímeros H y K pueden exhibir en cada caso los mismos o diferentes tipos de unidades estructurales de monómero ácido.

Por regla general se generan en cada caso por lo menos 80 % molar de todas las unidades estructurales de los copolímeros H y K mediante copolimerización de monómeros ácido y macromonómeros de poliéter.

15 La invención se refiere también a un agente dispersante que contiene por lo menos 30 % en peso de agua así como por lo menos 10 % en peso de la mezcla de polímeros que se describió previamente. El agente dispersante está presente preferiblemente en forma de una solución acuosa.

20 Además, la presente invención se refiere a un método para la producción de la mezcla de polímeros acordes con la invención o el agente dispersante acorde con la invención, donde los copolímeros H y K son producidos en cada caso de manera separada uno de otro en solución acuosa y a continuación los copolímeros producidos por separado o las soluciones acuosas producidas por separado son mezclados mutuamente. Normalmente los monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter reaccionan en solución acuosa, mediante polimerización por radicales, empleando un sistema iniciador redox que contiene peróxido, donde durante la polimerización la temperatura de la solución acuosa es 10 a 45 °C así como el valor de pH es de 3,5 a 6,5.

25 Finalmente, la presente invención se refiere también al empleo de la mezcla de polímeros acordes con la invención, como agente dispersante para agentes ligantes hidráulicos y/o para agentes ligantes hidráulicos latentes. La mezcla de polímeros acorde con la invención puede ser empleada por ejemplo también (en particular en forma anhidra) como aditivo para la producción de cemento (ayuda de molienda y "reductor de agua" para cemento Portland puro o bien cemento compuesto).

30 A continuación, debería aclararse en más detalle la invención mediante los ejemplos de ejecución.

Polímero 1

35 En un reactor de vidrio - equipado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición- se colocaron previamente 400,0 g de agua desionizada y 450,0 g de viniloxibutilpolietilenglicol (producto de adición de 65 mol de óxido de etileno sobre 4-hidroxibutil-1-monoviniléter) y se enfriaron a una temperatura de inicio de polimerización de 15 °C.

En un recipiente separado de adición se mezclaron bajo enfriamiento 29,2 g de ácido acrílico con 84,3 g de agua desionizada y 15,4 g de una solución de hidróxido de potasio al 40 %.

De modo paralelo se produjo una solución al 6 % de Brüggolit® FF6 (producto comercial de la compañía Brüggemann GmbH) en en agua (solución B).

40 Bajo agitación y enfriamiento se dosificaron al reactor 43,4 mL de la solución A, 3,5 mL de una lejía cáustica en agua al 20 % y 0,5 g de ácido 3-mercaptopropiónico. A la solución A remanente se añaden 0,9 g de ácido 3-mercaptopropiónico.

45 Para el inicio de la reacción, se añaden uno después de otro al reactor 0,030 g de heptahidrato de sulfato de hierro II y 1,9 g de peróxido de hidrógeno (al 30 % en agua). Simultáneamente se inició la adición de solución A y solución B a la carga agitada.

En el siguiente perfil de dosis se encuentra la velocidad de adición de la solución A.

ES 2 465 479 T3

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A (mL/h)	55	110	193	231	215	193	165	132	105	82	66	49	40	28	24	0

Simultáneamente con la solución A se añadió, según fuera necesario, soda cáustica acuosa al 20 %, para impedir que el valor de pH de la mezcla de reacción cayera por debajo de 5,5.

- 5 Se añadió solución B durante el periodo de tiempo mencionado de 45 minutos, con tasa constante de dosificación. Después de terminada la dosificación de la solución A se dosificó solución B, hasta que la mezcla de reacción era libre de peróxido. A continuación se neutralizó la solución obtenida de polímero, con solución de hidróxido de sodio al 20 % (pH 6,5 - 7,0).

El copolímero obtenido surgió como solución amarilla suavemente coloreada y exhibía un promedio ponderado de la masa molar de 64000 g/mol (determinado por medio de GPC).

10 Ejemplo de síntesis 2

- 15 En un reactor de vidrio - dotado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición – se colocaron previamente 125,0 g de agua desionizada y 137,5 g de viniloxibutilpolietilenglicol-1100 (producto de adición de 22 mol de óxido de etileno sobre 4-hidroxibutil-1-monoviniléter) y 62,5 g (0,125 mol) de viniloxibutilpolietilenglicol-500 (producto de adición de 10 mol de óxido de etileno sobre 4-hidroxibutil-1-monoviniléter) y se enfriaron a una temperatura de inicio de polimerización de 12 °C.

En un recipiente separado de adición, bajo enfriamiento se mezclaron homogéneamente 25,2 g de ácido acrílico, 9,8 g de 2-hidroxipropilacrilato y 12,5 g de una solución de hidróxido de potasio al 40 % con 101,8 g de agua desionizada. A continuación se añadieron 2,4 g de ácido 3-mercaptopropiónico (solución A).

- 20 Paralelamente se produjo una solución en agua al 6 % de Brüggolit® FF6 (producto comercial de la compañía Brüggemann GmbH) (solución B).

Bajo agitación y enfriamiento se añadieron al reactor 43,6 mL de la solución A así como a continuación 12,2 g de una soda cáustica acuosa al 20 %.

- 25 Después de ello se añadieron uno después de otro 0,0465 g de heptahidrato de sulfato de hierro II y se inició la reacción por adición a la mezcla de carga de 2,9 g de peróxido de hidrógeno (al 30 % en agua). Simultáneamente se comenzó con la adición a la carga agitada de solución A y solución B.

La velocidad de adición de la solución A restante se toma del siguiente perfil de dosificación.

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A (mL/h)	70	139	244	292	272	244	209	167	132	103	83	62	50	35	31	0

Durante la dosificación de la solución A, se ajustó la velocidad de adición de la solución B a 18 mL/h. Después de la dosificación de la solución A se dosificó al reactor solución B hasta que la mezcla de reacción era libre de peróxido.

- 30 Durante el tiempo de reacción se añadió, según necesidad, soda cáustica acuosa al 20 % para mantener el valor de pH por encima de 5,6.

A continuación se ajustó a 6,5 el valor de pH de la solución obtenida de polímero con una solución de hidróxido de sodio al 20 %.

- 35 El copolímero obtenido surgió en una solución ligeramente coloreada de amarillo, la cual exhibía un contenido de materia sólida de 43,8 %. El promedio ponderado de la masa molar del copolímero estuvo en 23000 g/mol, el rendimiento total (determinado por medio de espectro de GPC) fue de 94 %.

Ejemplo de síntesis 3

En un reactor de vidrio- equipado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición -se colocaron previamente 87,0 g de agua desionizada y 82,5 g de isoprenolpolietilenglicol-1100 (producto de adición de 23 mol de óxido de etileno sobre 3-metilbut-3-en-1ol) y 37,5 g de isoprenolpolietilenglicol-500 (producto de adición de 10 mol de óxido de etileno sobre 3-metilbut-3-en-1ol) y se enfrió hasta una temperatura de inicio de polimerización de 15 °C.

- 5 En un recipiente separado de adición se mezclaron homogéneamente bajo agitación 16,2 g de ácido acrílico, 5,9 g de 2-hidroxipropilacrilato y 9,2 g de una solución de hidróxido de potasio al 40 % con 49,5 g de agua desionizada (solución A).

De modo paralelo se produjo una solución al 6 % de Brüggolit® FF6 (producto comercial de la compañía Brüggemann GmbH) en agua (solución B).

- 10 Bajo agitación y enfriamiento se añadieron al reactor 27,5 mL de la solución A, 1,1 g de ácido 3-mercaptopropiónico así como a continuación 0,5 g de una lejía cáustica acuosa al 20 %. A la solución A remanente se añadieron 0,9 g de ácido 3-mercaptopropiónico.

Luego de ello se añadieron uno después de otro 0,0465 g de heptahidrato de sulfato de hierro II y se inició la reacción mediante adición a la mezcla de carga de 2,9 g de peróxido de hidrógeno (30 % en agua).

- 15 Simultáneamente se inició con la adición de solución A y solución B a la carga agitada.

En el siguiente perfil de dosificación se encuentra la velocidad de adición de la solución A remanente.

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A (mL/h)	35,0	70,0	123	147	136	123	105	84	67	52	42	31	25	18	16	0

Durante la dosificación de la solución A se ajustó la velocidad de adición de la solución B a 27 mL/h. Después de la dosificación de la solución A se dosificó solución B al reactor hasta que la mezcla de reacción era libre de peróxidos.

- 20 Durante el tiempo de reacción se añadió, de acuerdo a la necesidad, lejía cáustica acuosa al 20 % para mantener el valor de pH sobre 5,1.

A continuación se ajustó a un valor de pH de 6,5 la solución obtenida de polímero, con solución de hidróxido de sodio al 20 %.

- 25 El copolímero obtenido surgió en una solución con ligero color amarillo, que exhibía un contenido de materia sólida de 43,0 %. El promedio ponderado de la masa molar del copolímero estuvo en 28000 g/Mol, el rendimiento total (determinado por medio de espectro de GPC) fue de 94 %.

Pruebas de aplicación:

- 30 Se amasaron 330 kg de cemento Portland (CEM I 42,5 R) así como 30 kg de piedra caliza molida con agregados redondos, combinados de modo correspondiente a la curva granulométrica de Fuller con un grano máximo de 16 mm y 152 kg de agua, la cual contenía en forma disuelta los productos de acuerdo con la invención o bien los productos de comparación. Inmediatamente después de la producción de la mezcla de concreto ocurrió la determinación de la dimensión de expansión de la torta (según DIN 12350-5) así como su cambio a lo largo del tiempo sobre un periodo de 60 minutos.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de la prueba.

Agente de fluidez ¹	Dosificación 2	Dimensión de expansión de la torta en cm		
		0 min	10 min	60 min
Polímero 1	0,13 %	59	40	37
Mezcla de polímeros 1a	0,18 %	60	50	45

35

(continuación)

Agente de fluidez ¹	Dosificación ²	Dimensión de expansión de la torta en cm		
		0 min	10 min	60 min
Mezcla de polímero 1b	0,18 %	60	49	44

¹ polímero 1 = polímeros según el ejemplo de síntesis 1; mezcla de polímeros 1a = mezcla física de polímeros según el ejemplo de síntesis 1 y polímeros según ejemplo de síntesis 2, relación de mezcla (relación de cantidades) 1 : 1; mezcla de polímero 1 b = mezcla física de polímeros según ejemplo de síntesis de polímeros según el ejemplo de síntesis 1 y polímeros según ejemplo de síntesis 3, relación de mezcla (relación de cantidades) 1 : 1

² dosificación en % en peso de material polimérico referida al peso de cemento

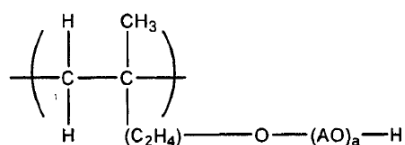
5 A partir de los ejemplos de aplicación es claro que las propiedades de aplicación de la mezcla de polímeros 1a y 1b son idénticas en el marco de la exactitud de medida. Con ello, la mezcla de polímero 1b representa un agente dispersante particularmente económico, puesto que el componente de polímero empleado en la mezcla de polímeros 1b según el ejemplo de síntesis 3 contiene unidades estructurales económicas de macromonómero de isoprenolpoliéter. Debido a las propiedades idénticas de aplicación, no se reduce esta ventaja económica por una eventual dosificación superior.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla de polímero que contiene 3 a 90 % en peso de un copolímero H así como 3 a 90 % en peso de un copolímero K, donde los copolímeros H y K exhiben en cada caso unidades estructurales de macromonómero de poliéter y unidades estructurales de monómero ácido, las cuales están presentes en los copolímeros H y K en cada caso en una relación molar de 1 : 20 a 1 : 1, así como por lo menos 20 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero H y por lo menos 25 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero K están presentes en cada caso en forma de unidades estructurales de monómero ácido, por lo menos 60 % molar de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H están representadas por la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter de la fórmula general (Ia)

(Ia)

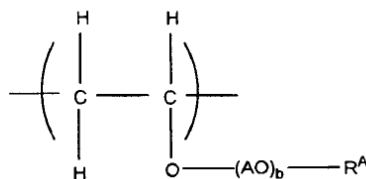


10

con A igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 , así como a igual o diferente y representado por un número entero entre 4 y 300 ,

por lo menos 60 % molar de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero K son representadas por la unidad estructural β de derivado del viniloxipoliéter de la fórmula general (Ib)

(Ib)



15

con

R^A igual o diferente así como representado por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado, grupo cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$, grupo fenilo o grupo arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$,

A igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 , así como

- 20 b igual o diferente así como representado por un número entero de $6 - 450$,

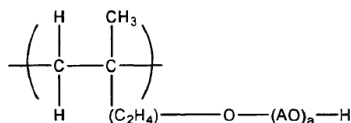
donde el número promedio aritmético de los grupos alquileo A de las unidades estructurales que pertenecen a la unidad estructural β de derivado de viniloxipoliéter, es mayor en por lo menos el factor de $1,5$ al número promedio aritmético de los grupos alquileo A de las unidades estructurales que pertenecen a la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter.

- 25 2. Mezcla de polímeros según la reivindicación 1, que contiene 11 a 75 % en peso de un copolímero H así como 6 a 55 % en peso de un copolímero K.

3. Mezcla de polímeros según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero H y por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero K está presente en cada caso en forma de unidades estructurales de monómero ácido.

- 30 4. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** por lo menos 85 % molar de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H está representado por la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter de la fórmula general (Ia)

(Ia)



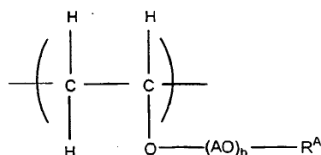
con

A igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 , así como

5 a igual o diferente y representado por un número entero entre 5 y 39 .

5. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4 , **caracterizada porque** por lo menos 85% molar de las unidades estructurales de macromonómeros de poliéter del copolímero K están representadas por la unidad estructural β de derivado de viniloxipoliéter de la fórmula general (Ib)

(Ib)



10 con R^A igual o diferente así como representado por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado, grupo cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$, grupo fenilo o grupo arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, 5 .

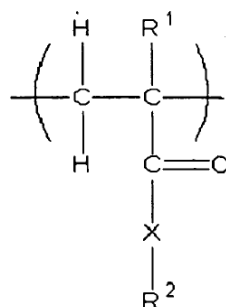
A igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 , así como

b igual o diferente así como representado por un número entero de $41 - 400$.

15 6. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 5 , **caracterizada porque** el número promedio aritmético de los grupos alquileo A de las unidades estructurales que pertenecen a la unidad estructural β de derivado del viniloxipoliéter es superior en por lo menos el factor de 2 al número promedio aritmético de los grupos alquileo A de las unidades estructurales que pertenecen a la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter.

20 7. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 6 , **caracterizada porque** las unidades estructurales de monómero ácido de los copolímeros H y K están presentes en cada caso según una de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId)

(IIa)



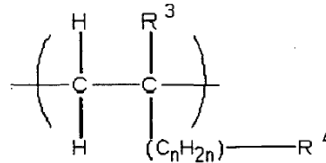
con

R^1 igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_4$ no ramificado o ramificado;

X igual o diferente así como representado por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o por una unidad no presente;

R² es igual o diferente así como representado por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H sustituido en para, con la condición de que en caso de que X sea una unidad no presente, R² está representado por OH;

(Iib)



5

con

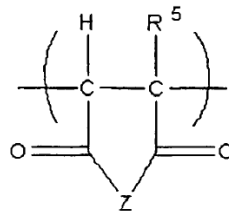
R³ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

n = 0, 1, 2, 3 o 4

10

R⁴ es igual o diferente así como representado por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H presente sustituido en para;

(Iic)

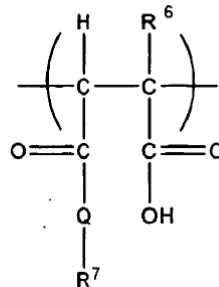


con

R⁵ es igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

Z es igual o diferente así como representado por O y/o NH;

(Iid)



15

con

R⁶ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificados;

Q igual o diferente así como representado por NH y/u O;

20

R⁷ igual o diferente así como representado por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-

OPO_3H_2 y/o $(\text{C}_m\text{H}_{2m})\text{e}-\text{O}-(\text{A}'\text{O})_\alpha-\text{R}^9$ con $m = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $e = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $\text{A}' = \text{C}_x\text{H}_{2x'}$ con $x' = 2, 3, 4$ o 5 y/o $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$ -, $\alpha =$ un número entero de 1 a 350 con R^9 igual o diferente así como representado por un grupo alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_4$ no ramificado o ramificado.

- 5 8. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** las unidades estructurales de monómero ácido de los copolímeros H y K son generadas en cada caso cada caso mediante copolimerización de los monómeros ácidos ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico y/o monoésteres del ácido maleico.
- 10 9. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** las unidades estructurales de derivado β de viniloxipoliéter del copolímero K son generadas mediante copolimerización de hidroxibutilviniléter alcoxilado con preferiblemente un número promedio aritmético de grupos oxialquileo de 41 a 400 .
- 10 10. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** los copolímeros H y K exhiben en cada caso el mismo o diferentes tipos de unidades estructurales de monómero ácido.
- 15 11. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** en cada caso por lo menos 80 % molar de todas las unidades estructurales de los copolímeros H y K es generado mediante copolimerización de monómero ácido y macromonómero de poliéter.
12. Agente dispersante que contiene por lo menos 30 % en peso de agua así como por lo menos 10 % en peso de la mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Agente dispersante según la reivindicación 12, el cual está presente en forma de una solución acuosa.
- 20 14. Método para la producción de una mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 10 o de un agente dispersante según la reivindicación 12 o 13, **caracterizado porque** los copolímeros H y K son producidos en solución acuosa en cada caso de manera separada uno de otro y a continuación los copolímeros producidos de manera separada o las soluciones acuosas producidas de manera separada son mezclados mutuamente.
- 25 15. Método según la reivindicación 14, **caracterizado porque** mediante polimerización por radicales libres se hacen reaccionar en solución acuosa monómero ácido y macromonómero de poliéter, empleando un sistema iniciador redox que contiene peróxido, donde la temperatura de la solución acuosa durante la polimerización es de 10 a 45 °C así como el valor de pH es de $3,5$ a $6,5$.
16. Empleo de una mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 15 como agente dispersante para agente ligante hidráulico y/o agente ligante hidráulico latente.