(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 467 671**

(51) Int. CI.:

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 09756517 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2373738**

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

(30) Prioridad:

08.12.2008 EP 08170983

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LORENZ, KLAUS;
VIERLE, MARIO;
ALBRECHT, GERHARD;
WIMMER, BARBARA;
WAGNER, PETRA y
SCHOLZ, CHRISTIAN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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.

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.

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 de 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.

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.

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 viniloxibutilenpoli(etilenglicol). Tales tipos de copolímeros son distribuidos ampliamente como agentes de fluidez de elevado desempeño, puesto que estos exhiben excelentes propiedades de aplicación.

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.

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.

La solución a este objetivo es una mezcla de polímero que contiene 3 a 95 % en peso de un copolímero H así como 3 a 95 % 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 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, las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K exhiben en cada caso cadenas laterales que contienen por lo menos 5 átomos de oxígeno de éter, el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K varía en cada caso de modo que los correspondientes diagramas de distribución de frecuencia, en los cuales en cada caso en las abscisas se aplica el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de una unidad estructural de macromonómero de poliéter y en las ordenadas se aplican las frecuencias pertinentes en cada caso para los copolímeros H o K, contienen en cada caso por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en cada caso en más de 7 átomos de oxígeno de éter, donde los diagramas de distribución de frecuencia de los copolímeros H y K se diferencian en que los valores de abscisa de por lo menos un máximo del copolímero H difieren en cada caso en más de 5 átomos de oxígeno de éter de los valores de abscisa de todos los máximos del copolímero K y/o que el número promedio aritmético de los átomos de oxígeno de éter de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K difieren uno de otro en más de 5 átomos de oxígeno de éter.

Las unidades estructurales de monómero ácido son generadas mediante copolimerización de los correspondientes monómeros de ácido. En esta relación, deberían entenderse como monómeros ácidos los monómeros ácidos que pueden copolimerizar por radicales libres, que exhiben por lo menos un doble enlace de carbono, que contienen por lo menos una función ácido y en el medio acuoso reaccionan como ácidos. Además, deberían entenderse como monómeros ácidos también los monómero que pueden copolimerizar por radicales libres, que exhiben por lo menos

un doble enlace de carbono, los cuales debido a la reacción de hidrólisis en un medio acuoso forman por lo menos una función ácido y en un medio acuoso reaccionan como ácidos (ejemplo: anhídrido maleico o como acrilato de etilo que pueden hidrolizar con reacción básica). 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, compuestos que pueden copolimerizar por radicales libres con por lo menos un doble enlace de carbono que exhiben átomos de oxígeno de éter. Las unidades estructurales de macromonómero de poliéter presentes en el copolímero exhiben con ello en cada caso por lo menos una cadena lateral que contiene átomos de oxígeno de éter.

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 la conservación de la fluidez, donde los parámetros estructurales que cuidan de la reducción de agua, se oponen a una buena conservación de la fluidez. De este modo, aparte de la cantidad de carga por unidad de masa, también es decisiva la longitud de las cadenas laterales, por ejemplo respecto a la capacidad de reducción de agua. La dosificación de los copolímeros agentes de fluidez relevantes es hecha comúnmente en % del peso de cemento de una mezcla del mismo, por consiguiente basada en la masa. Como regla, para el modo de acción es esencial no sólo la masa aplicada sino también el número de moléculas de principio activo. Sin embargo, las cadenas laterales largas disponen de una elevada masa lo cual afecta de manera diversa un posible número superior de moléculas de copolímero por masa. Mediante la incorporación focalizada de cadenas laterales cortas, aparte de cadenas laterales largas, puede disminuirse la masa molar de los copolímeros, sin influir negativamente sin embargo en el efecto dispersante provocado también por las cadenas largas. Con ello frecuentemente es conveniente incorporar simultáneamente cadenas cortas y largas de poliéter en la molécula de polímero y concretamente según el principio "en cada caso tantas cadenas laterales largas como sea necesario, pero tan pocas como sea posible". De este modo, los agentes poliméricos de fluidez pueden ser optimizados respecto a su eficiencia másica. Esta optimización puede ser ejecutada separadamente para ambos extremos del espectro de acción (reducción de agua, retención de la fluidez). En aplicaciones en las cuales se requiera tanto la reducción de agua como también la preservación de la consistencia, puede emplearse una mezcla física de estos copolímeros de agentes de fluidez optimizados en cada caso en su masa, ventajosamente frente a un copolímero de agente de fluidez optimizado individual, especial para una aplicación. Son ventajas una mayor robustez respecto a la calidad del cemento (contenido de alcalinos y sulfato), fluctuaciones de temperatura o bien la posibilidad de ligeras adaptaciones de la mezcla. En resumen, puede decirse que la mezcla de polímero acorde con la invención representa un agente dispersante o bien agente de fluidez particularmente económico y de alto valor cualitativo.

Mayormente la mezcla de polímeros acorde con la invención contiene 10 a 85 % en peso del copolímero H así como 10 a 85 % en peso del copolímero K.

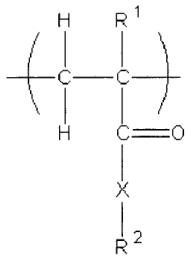
Preferiblemente por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero H y por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero K, están presentes en cada caso en forma de unidades estructurales de monómero ácido.

Mayormente, el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K varía en cada caso, de modo que los correspondientes diagramas de distribución de frecuencia en los cuales se aplica en cada caso en las abscisas el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de una unidad estructural de macromonómero de poliéter y en las ordenadas se aplica la frecuencia perteneciente en cada caso a los copolímeros H o K, contienen en cada caso por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en cada caso en más de 10 átomos de oxígeno de éter.

Frecuentemente el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K varía en cada caso de modo que los correspondientes diagramas de distribución de frecuencia, en los cuales se aplica en cada caso en las abscisas el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de una unidad estructural de macromonómero de poliéter y en las ordenadas se aplica la frecuencia perteneciente en cada caso a los copolímeros H o K, contienen en cada caso por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren en cada caso uno de otro en más de 10 átomos de oxígeno de éter, donde los diagramas de distribución de frecuencia de los copolímeros H y K se diferencian uno de otro en que los valores de abscisa de por lo menos un máximo del copolímero H difiere en cada caso en más de 10 átomos de oxígeno de éter de los valores de abscisa de todos los máximos del copolímero K.

Por regla general, las unidades estructurales de monómero ácido de los copolímeros H y K están presentes en cada caso según una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

(Ia)



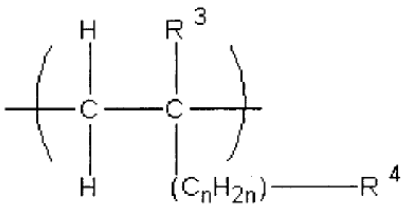
con

R^1 iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

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

R^2 iguales o diferentes así como representados por OH, SO_3H, PO_3H_2, O-PO_3H_2 y/o C_6H_4-SO_3H, sustituido en para con la condición de que si X es una unidad no presente, R^2 está representado por OH;

(Ib)



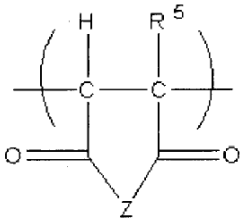
con

R^3 iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

n = 0, 1, 2, 3 o 4

R^4 iguales o diferentes así como representados por SO_3H, PO_3H_2, O-PO_3H_2 y/o C_6H_4-SO_3H sustituido en para;

(Ic)

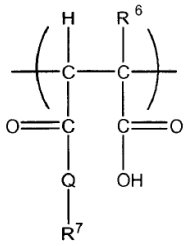


con

R^5 iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

Z iguales o diferentes así como representados por O y/o NH;

(Id)



con

R^6 iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

Q iguales o diferentes así como representados por NH y/u O;

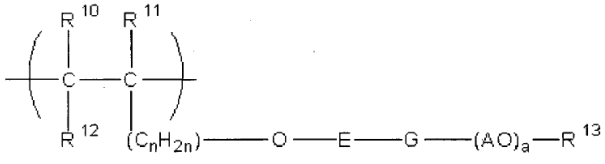
R^7 iguales o diferentes así como representados por H, (C_nH_{2n})-SO_3H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO_3H_2 con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO_3H_2 con n= 0, 1, 2, 3 o 4, (C_6H_4)-SO_3H, (C_6H_4)-PO_3H_2, (C_6H_4)-OPO_3H_2 y/o $(C_mH_{2m})_e$-O-(A'O)α-R^9 con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = $C_{x'}H_{2x'}$ con x' = 2, 3, 4 o 5 y/o $CH_2C(C_6H_5)H$-, α= un número entero de 1 a 350 con R^9 iguales o diferentes así como representados por un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado.

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

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

Preferiblemente las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K están presentes en cada caso según una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



con

R^{10}, R^{11} así como R^{12} en cada caso iguales o diferentes y representadas independientemente una de otra por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

E iguales o diferentes así como representados por un grupo alquileno C_1 - C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH_2-C_6H_{10}, C_6H_4 presente en forma sustituida en orto, meta o para y/o una unidad no presente;

G iguales o diferentes así como representados por O, NH y/o CO-NH con la condición de que si E es una unidad no presente, G es también una unidad no presente;

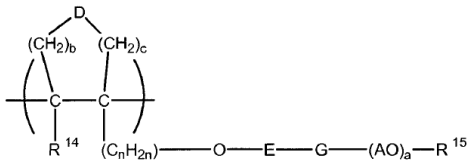
A iguales o diferentes así como representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferiblemente x = 2) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n iguales o diferentes así como representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a iguales o diferentes así como representados por un número entero de 5 a 350 (preferiblemente 10 - 200);

R^{13} iguales o diferentes así como representados por H, un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado, CO-NH_2, y/o $COCH_3$;

(IIb)



con

R^{14} iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

E iguales o diferentes así como representados por un grupo alquileno C_1 - C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH_2-C_6H_{10}, C_6H_4 presente sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

G iguales o diferentes así como representados por una unidad no presente, O, NH y/o CO-NH con la condición de que si E es una unidad no presente, G es también una unidad no presente;

A iguales o diferentes así como representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

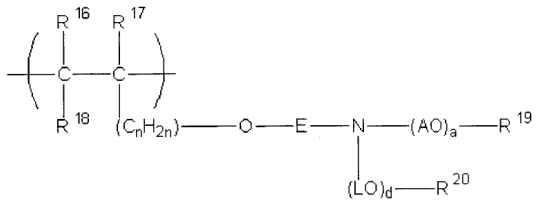
n iguales o diferentes así como representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5

a iguales o diferentes así como representados por un número entero de 5 a 350;

D iguales o diferentes así como representados por una unidad no presente, NH y/u O, con la condición de que si D es una unidad no presente: b = 0, 1, 2, 3 o 4 así como c = 0, 1, 2, 3 o 4, donde b + c = 3 o 4, y con la condición de que cuando D es NH y/u O: b = 0, 1, 2 o 3, c = 0, 1, 2 o 3, donde b + c = 2 o 3;

R^{15} iguales o diferentes así como representados por H, un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado, CO-NH_2, y/o $COCH_3$;

(IIc)



con

R^{16}, R^{17} así como R^{18} son en cada caso iguales o diferentes y representados independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

E iguales o diferentes así como representados por un grupo alquileno C_1 - C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH_2-C_6H_{10} y/o C_6H_4 presente sustituido en orto, meta o para;

A iguales o diferentes así como representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n iguales o diferentes así como representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

L iguales o diferentes así como representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o CH_2-$CH(C_6H_5)$;

a iguales o diferentes así como representados por un número entero de 5 a 350;

d iguales o diferentes así como representados por un número entero de 1 a 350;

R^{19} iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado,

R^{20} iguales o diferentes así como representados por un grupo alquilo H y/o C_1 - C_4 no ramificado.

Frecuentemente las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K son generadas en cada caso mediante copolimerización del macromonómero de poliéter de hidroxi-butilviniléter alcoxilado y/o dietilenglicolmonoviniléter alcoxilado y/o isoprenol alcoxilado y/o (met)alilalcohol alcoxilado y/o metilpolialquilenglicol vinilado con preferiblemente en cada caso un número promedio aritmético de grupos oxialquileno de 6 a 300.

Las unidades alcoxi de los macromonómeros de poliéter están presentes por regla general como grupos etoxi o como mezcla de grupos etoxi y propoxi (estos macromonómeros de poliéter pueden ser obtenidos a partir de etoxilación o etoxilación y propoxilación de los correspondientes alcoholes monoméricos).

Los copolímeros H y K pueden exhibir en cada caso tipos iguales o diferentes de unidades estructurales de macromonómero de poliéter y/o unidades estructurales de monómeros ácidos.

Por regla general en cada caso se generan por lo menos 45 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar de todas las unidades estructurales de los copolímeros H y K mediante copolimerización de monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter.

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 previamente descrita. Preferiblemente el agente dispersante está presente en forma de una solución acuosa.

Además, la presente invención se refiere también a un método para la producción de la mezcla de polímeros acordes con la invención o del agente dispersante acorde con la invención, donde los copolímeros H y K son producidos en solución acuosa en cada caso separadamente uno de otro, y a continuación se mezclan íntimamente mutuamente los copolímeros producidos por separado o las soluciones acuosas producidas por separado.

Comúnmente se hacen reaccionar en solución acuosa monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter mediante polimerización por radicales libres, 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.

Finalmente, la invención se refiere también al empleo de la mezcla de polímero acorde con la invención, como agente dispersante para agente ligante hidráulico y/o para agente ligante hidráulico latente. Típicamente, el agente ligante hidráulico está presente como cemento, tiza, yeso, semihidrato o anhidrita o como mezclas de estos componentes, sin embargo, preferiblemente como cemento. El agente ligante hidráulico latente está presente normalmente como cenizas volátiles, la piedra de trass o escoria de alto horno. Por ejemplo, la mezcla de polímeros acorde con la invención puede ser empleada también (en particular en forma anhidra) como aditivo para la producción de cemento (ayuda de molienda y "reductor de agua" para cemento Portland o bien cemento compuesto).

A continuación debería ilustrarse en mayor detalle la invención mediante ejemplos de operación en combinación con la gráfica.

La gráfica muestra:

En la figura 1, un diagrama que revela de manera esquemática la frecuencia del número de átomos de oxígeno de éter de las cadenas laterales, el cual se refiere a la mezcla de polímeros acorde con la invención según el ejemplo de aplicación y en la figura 2 un diagrama que representa la expansión de la torta de hormigón en función del tiempo, en la cual se compara una mezcla de polímero acorde con la invención según el ejemplo de aplicación con otras mezclas de polímero.

Ejemplo de síntesis 1: Copolímero H de la mezcla de polímeros acorde con la invención

En un reactor de vidrio, equipado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición, se colocaron 227

g de agua desionizada y 250 g de viniloxibutilpolietilenglicol-1100 (producto de adición de 22 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter) y 113,6 g de viniloxibutilpolietilenglicol-500 (producto de adición de 9 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter) y se enfrió a una temperatura de polimerización de 12 °C (carga).

En un recipiente separado de adición se mezclaron homogéneamente 39,3 g de ácido acrílico y 29,58 g de hidroxipropilacrilato con 206,65 g de agua desionizada. Bajo enfriamiento a una temperatura de 20 °C se ajustó el pH de la solución a un valor de 4,0 con 23,27 g de una solución de hidróxido de potasio al 40%. A continuación se añadieron 2,88 g de ácido 3-mercaptopropiónico, como regulador de peso molecular (solución A).

De modo paralelo se produjo una segunda solución consistente en 2,07 g de una mezcla de la sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético y sulfito de sodio (Brüggolit FF6 compañía Brüggemann GmbH) y 66,93 g de agua (solución B).

Bajo agitación y enfriamiento se añadieron a la carga 89,6 g de la solución A así como a continuación 5,9 g de una lejía acuosa cáustica al 20 % y 1,55 g de ácido 3-mercaptopropiónico, como regulador de peso molecular.

Después de ello, se añadieron a la mezcla de carga uno después de otro 0,085 g de heptahidrato de sulfato de hierro II, así como 5,22 g de peróxido de hidrógeno (al 30 % en agua). Simultáneamente se inició con adición de la solución A y Solución B a la carga agitada.

En el siguiente perfil de dosificación se muestra la velocidad de adición de la solución A remanente. La velocidad de adición de la solución B es de 33,5 g/h por 45 min, se eleva entonces a 205 g/h y se dosifica hasta que la totalidad de la solución está en el reactor. Durante el tiempo de reacción se añaden en etapas 18 g de una lejía cáustica acuosa al 20 %.

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A (g/h)	143	287	502	600	558	502	430	343	272	212	170	127	103	72	63	0

Después de la adición completa de las soluciones A y B no se halló más peróxido en el recipiente de reacción.

A continuación se ajustó a 6,5 el valor de pH de la solución de polímero obtenida con aproximadamente 42 g de una solución de hidróxido de sodio al 20 %.

El copolímero obtenido surgió en una solución ligeramente coloreada de amarillo, la cual exhibía un contenido de materia sólida de 44,3 %. El peso molecular promedio del copolímero estuvo en Mw 24000 g/mol; rendimiento fue GPC: 95 %;

Ejemplo de síntesis 2: Copolímero K de la mezcla de polímeros acorde con la invención

En un reactor de vidrio, equipado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición se colocaron 423,4 g de agua desionizada y 16,65 g de viniloxibutilpolietilenglicol-1100 (producto de adición de 22 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonovinileter) y 351,25 g de viniloxibutilpolietilenglicol-5800 (producto de adición de 129 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter) y se enfrió a una temperatura de polimerización de 15 °C (carga).

En un recipiente separado de adición se mezclaron homogéneamente 19,64 g de ácido acrílico y 15,76 g de hidroxipropilacrilato con 106,20 g de agua desionizada. Con 5,44 g de una solución de hidróxido de potasio al 40 % se ajustó el pH de la solución a un valor de 3,5 bajo enfriamiento a una temperatura de 20 °C. A continuación se añadieron 2,52 g de ácido 3-mercaptopropiónico, como regulador de peso molecular (solución A).

De modo paralelo se produjo una segunda solución consistente en 1,68 g de una mezcla de la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, de la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético y sulfito de sodio (Brüggolit FF6 compañía Brüggemann GmbH) y 26,32 g de agua (solución B).

Bajo agitación y enfriamiento se añadieron a la carga 73,5 g de la solución A así como a continuación 11,0 g de una lejía acuosa de hidróxido de sodio al 20 % y 0,28 g de ácido 3-mercaptopropiónico, como regulador de peso molecular.

Después de ello se añadieron a la mezcla de carga uno después de otro 0,1488 g de heptahidrato de sulfato de hierro II, así como 2,53 g de peróxido de hidrógeno (al 30 % en agua). Simultáneamente se inició con la adición de la solución A y solución B a la carga agitada.

La velocidad de adición de la solución A remanente es mostrada en el siguiente perfil de dosificación. La velocidad de dosificación de la solución B es de 36,9 g/h por 30 min, después se eleva a 89 g/h y se dosifica hasta que la totalidad solución está en el reactor. Durante el tiempo de reacción se añaden por etapas 1,6 g de una lejía cáustica acuosa al 20 %.

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	22	26	30
Solución A (g/h)	222	247	257	257	247	222	182	149	119	92	56,9	35	0

Después de la adición completa de las soluciones A y B no se encontró más peróxido en el recipiente de reacción.

A continuación se ajustó a 6.5 el valor de pH de la solución de polímero obtenida, con aproximadamente 30 g una solución de hidróxido de sodio al 20 %.

El copolímero obtenido surgió en una solución con ligero color amarillo, el cual exhibía un contenido de materia sólida de 40,6 %. El peso molecular promedio del copolímero estuvo en Mw 73000 g/mol; rendimiento por GPC: 87 %;

Ejemplo de síntesis 3: (para la comparación - no se refiere a la mezcla de polímeros acordes con la invención)

"Mezcla química" correspondiente a 0,7 partes de copolímero K y 0,3 partes de copolímero H

En un reactor de vidrio, equipado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición, se colocaron 59,64 g de agua desionizada y 15,95 g de viniloxibutilpolietilenglicol-1100 (producto de adición de 22 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter y 162,40 g de viniloxibutilpolietilenglicol-5800 (producto de adición de 129 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter) y 3,75 g de viniloxibutilpolietilenglicol-500 (producto de adición de 10 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter) y se enfrió a una temperatura de polimerización de 15 °C (carga).

En un recipiente separado de adición se mezclaron homogéneamente 10,38 g de ácido acrílico y 8,26 g de hidroxipropilacrilato con 67,2 g de agua desionizada. Con 3,05 g de una solución de hidróxido de potasio al 40 %, bajo enfriamiento a una temperatura de 20 °C, se ajustó la solución a un valor de pH de 3,5. (solución A).

De modo paralelo se produjo una segunda solución consistente en 3 g de una mezcla de la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, de la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético y sulfito de sodio (Brüggolit FF6 compañía Brüggemann GmbH) y 47 g de agua (solución B).

Bajo agitación y enfriamiento se añadieron a la carga 44,75 g de la solución A así como a continuación 2,6 g de una lejía cáustica acuosa al 20 % y 0,16 g de ácido 3-mercaptopropiónico, como regulador de peso molecular. Al residuo remanente de la solución A se añadieron 1,44 g de ácido 3-mercaptopropiónico.

Después de alcanzar el valor de pH de 5,3 en la carga, se añadieron a la mezcla de carga uno después de otro 0,0875 g de heptahidrato de sulfato de hierro II, así como 1,49 g de peróxido de hidrógeno (al 30 % en agua). Simultáneamente se inició con la adición de la solución A y la solución B a la carga agitada.

La velocidad de adición de la solución A remanente se muestra en el siguiente perfil de dosificación. La velocidad de adición de la solución B es de 20,8 g/h por 30 min, después se eleva a 100 g/h y se dosifica hasta que la totalidad de la solución está en el reactor. Durante el tiempo de reacción se añaden en etapas 3,9 g de una lejía cáustica acuosa al 20 %.

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	22	26	30
Solución A (g/h)	140	155	162	162	155	140	114	94	75	58	36	22	0

Después de la adición completa de las soluciones A y B no se encontró más peróxido en el recipiente de reacción.

A continuación se ajustó a 6,5 el valor de pH de la solución de polímero obtenido, con aproximadamente 15 g de una solución de hidróxido de sodio al 20 %.

El copolímero obtenido surgió en una solución ligeramente coloreada de amarillo, que exhibía un contenido de materia sólida de 41,5 %. El peso molecular promedio del copolímero estuvo en Mw 57000 g/mol; rendimiento por GPC: 89%;

Para la producción de la mezcla de polímeros acorde con la invención (para el ejemplo de aplicación acorde con la invención descrito a continuación de la "mezcla física") se mezclaron 129,21 g de la solución de polímero del copolímero K (ejemplo de síntesis 2) con 50 g de la solución de polímero del copolímero H (ejemplo de síntesis 1) lo cual, referido a la respectiva materia sólida de polímeros de los copolímeros H y K, corresponde a una relación de mezcla de 70 : 30. El diagrama esquemático según la figura 1 muestra en las abscisas (X) el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter (todos los copolímeros H y K) de la mezcla de polímeros acorde con la invención producida de este modo y en las ordenadas (Y) las frecuencias pertenecientes en cada caso. La mayor frecuencia surge para un número promedio de átomos de oxígeno de éter de 23, puesto que se añaden aquí las frecuencias de los copolímeros H y K correspondiente a la materia prima viniloxibutilpolietilenglicol-1100 (producto de adición de 22 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter) empleada en ambos ejemplos de síntesis 1 y 2. El número promedio de 23 surge de tener en cuenta otro átomo de oxígeno de éter del "grupo cabeza" vinílico del elemento constituyente de macromonómero. De modo correspondiente aplica para los otros 2 viniloxibutilpolietilenglicoles empleados. La figura 1 muestra además también la distancia de los respectivos máximos de distribución de la mezcla física de los copolímeros H y K. La distribución representada de los átomos de oxígeno de éter correspondiente a una "curva de campana" es solamente esquemática (la amplitud verdadera de la distribución puede diferir).

A todas los mezcla de polímeros probadas en los siguientes ejemplos de aplicación se añadieron pequeñas cantidades de un antiespumante convencional para la modulación del contenido de poros de aire.

Ejemplos de aplicación:

Expansión de la torta de hormigón según DIN 12350-5, evaluación de hormigón fresco,

400 kg CEM I 52,5 R Mergelstetten, w/z = 0,36, dos cada 0,21 %

Los resultados de los ejemplos de aplicación están representados en el diagrama de la figura 2 en el cual se aplica en las abscisas (N) el tiempo en minutos y en las ordenadas (M) la expansión de la torta de hormigón en cm, donde los símbolos circulares representan un licuefactor estándar (sin cadenas laterales mezcladas), los símbolos en rombo representan copolímero H como variante optimizada de licuefactor, los símbolos triangulares representan la mezcla física acorde con la invención de copolímero H y K, así como los símbolos cuadrados representan la mezcla según el ejemplo de síntesis 3.

El copolímero H (símbolo de rombos) como variante optimizada de un licuefactor estándar (Glenium ACE 30 de BASF que no contiene cadenas laterales mezcladas, símbolo circular) muestra una capacidad para ser procesado particularmente buena para la dosificación correspondiente de 0,21 % (agente de fluidez sólido referido al peso de cemento de la mezcla) durante los primeros 40 min. En comparación con ello la mezcla física acorde con la invención de copolímero H y copolímero K en relación de mezcla 0,7 : 0,3 referida al contenido de polímero de las soluciones, muestra nuevamente un desempeño claramente aumentado (símbolo triangular) también hasta 60 min. La mezcla según el ejemplo de síntesis 3 (símbolo cuadrado) está por debajo de la mezcla acorde con la invención (símbolo triangular), puesto que por un lado ella claramente presenta una fuerte post-licuefacción (elevación de la expansión de la torta de hormigón de 56 a 63,5 cm durante los primeros 10 min.) y por el otro no garantiza una capacidad para ser procesada comparablemente buena durante el tiempo (ya después de 40 minutos la expansión de la torta de hormigón está en 55 cm, mientras que aquella acorde con la invención aún después de 60 minutos exhibe una expansión de la torta de hormigón de 61 cm).

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de polímero que contiene 3 a 95 % en peso de un copolímero H así como 3 a 95 % 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, las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K exhiben en cada caso cadenas laterales que contienen por lo menos 5 átomos de oxígeno de éter, el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K varía en cada caso de modo que los correspondientes diagramas de distribución de frecuencia, en los cuales en cada caso en las abscisas se aplica el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de una unidad estructural de macromonómero de poliéter y en las ordenadas se aplican las frecuencias pertinentes en cada caso para los copolímeros H o K, contienen en cada caso por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en cada caso en más de 7 átomos de oxígeno de éter, donde los diagramas de distribución de frecuencia de los copolímeros H y K se diferencian en que los valores de abscisa de por lo menos un máximo del copolímero H difieren en cada caso en más de 5 átomos de oxígeno de éter de los valores de abscisa de todos los máximos del copolímero K y/o que el número promedio aritmético de los átomos de oxígeno de éter de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K difieren uno de otro en más de 5 átomos de oxígeno de éter.

2. Mezcla de polímeros según la reivindicación 1, que contiene 10 a 85 % en peso del copolímero H así como 10 a 85 % en peso del copolímero K.

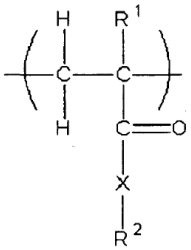
3. Mezcla de polímeros según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero H y por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero K están presentes en cada caso en forma de unidades estructurales de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

4. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K varía en cada caso de modo que los correspondientes diagramas de distribución de frecuencia en los cuales se aplica en cada caso en las abscisas el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de una unidad estructural de macromonómero de poliéter y en las ordenadas se aplica la frecuencia perteneciente en cada caso a los copolímeros H o K, contienen en cada caso por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en cada caso en más de 10 átomos de oxígeno de éter.

5. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K varía en cada caso uno de otro de modo que los correspondientes diagramas de distribución de frecuencia, en los cuales se aplica en cada caso en las abscisas el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de una unidad estructural de macromonómero de poliéter y en las ordenadas se aplica la frecuencia perteneciente en cada caso a los copolímeros H o K, contienen en cada caso por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en cada caso en más de 10 átomos de oxígeno de éter, donde los diagramas de distribución de frecuencia de los copolímeros H y K se diferencian uno de otro en que los valores de abscisa de por lo menos un máximo del copolímero H difiere en cada caso en más de 10 átomos de oxígeno de éter de los valores de abscisa de la totalidad de máximos del copolímero K.

6. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 5, **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 (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

(Ia)



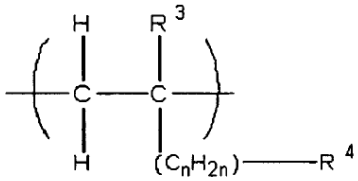
con

R^1 iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

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

R^2 iguales o diferentes así como representados por OH, SO_3H, PO_3H_2, O-PO_3H_2 y/o C_6H_4-SO_3H, sustituido en para con la condición de que si X es una unidad no presente, R^2 está representado por OH;

(Ib)



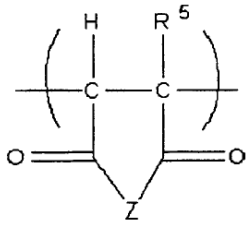
con

R^3 iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

n = 0, 1, 2, 3 o 4

R^4 iguales o diferentes así como representados por SO_3H, PO_3H_2, O-PO_3H_2 y/o C_6H_4-SO_3H sustituido en para;

(Ic)

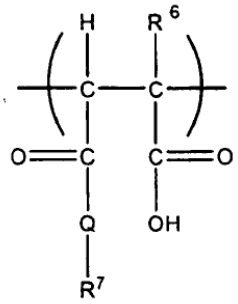


con

R^5 iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

Z iguales o diferentes así como representados por O y/o NH;

(Id)



con

R^6 iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

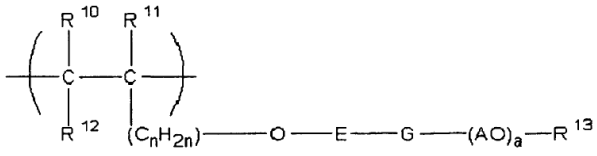
Q iguales o diferentes así como representados por NH y/u O;

R^7 iguales o diferentes así como representados por H, (C_nH_{2n})-SO_3H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO_3H_2 con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO_3H_2 con n= 0, 1, 2, 3 o 4, (C_6H_4)-SO_3H, (C_6H_4)-PO_3H_2, (C_6H_4)-OPO_3H_2 y/o $(C_mH_{2m})_e$-O-(A'O)α-R^9 con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = $C_{x'}H_{2x'}$ con x' = 2, 3, 4 o 5 y/o $CH_2C(C_6H_5)H$-, α= un número entero de 1 a 350 con R^9 iguales o diferentes así como representados por un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado.

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 son generadas en cada caso mediante copolimerización de los monómeros ácidos ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico y/o monoésteres del ácido maleico.

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

(IIa)



con

R^{10}, R^{11} así como R^{12} son en cada caso iguales o diferentes y representadas independientemente una de otra por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

E iguales o diferentes así como representados por un grupo alquileno C_1 - C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH_2-C_6H_{10}, C_6H_4 presente en forma sustituida en orto, meta o para y/o una unidad no presente;

G iguales o diferentes así como representados por O, NH y/o CO-NH con la condición de que si E es una unidad no presente, G es también una unidad no presente;

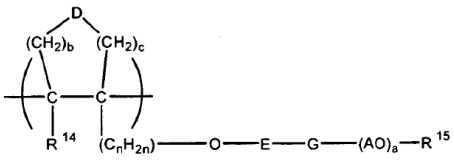
A iguales o diferentes así como representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferiblemente x = 2) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n iguales o diferentes así como representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a iguales o diferentes así como representados por un número entero de 5 a 350 (preferiblemente 10 - 200);

R^{13} iguales o diferentes así como representados por H, un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado, CO-NH_2, y/o $COCH_3$;

(IIb)



con

R^{14} iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

E iguales o diferentes así como representados por un grupo alquileno C_1 - C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH_2-C_6H_{10}, C_6H_4 presente sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

G iguales o diferentes así como representados por una unidad no presente, O, NH y/o CO-NH con la condición de que si E es una unidad no presente, G es también una unidad no presente;

A iguales o diferentes así como representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

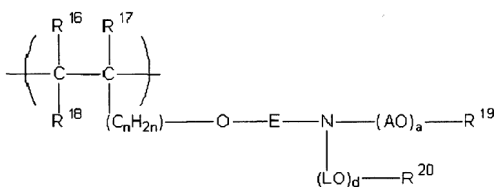
n iguales o diferentes así como representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5

a iguales o diferentes así como representados por un número entero de 5 a 350;

D iguales o diferentes así como representados por una unidad no presente, NH y/u O, con la condición de que si D es una unidad no presente: b = 0, 1, 2, 3 o 4 así como c = 0, 1, 2, 3 o 4, donde b + c = 3 o 4, y con la condición de que cuando D es NH y/u O: b = 0, 1, 2 o 3, c = 0, 1, 2 o 3, donde b + c = 2 o 3;

R^{15} iguales o diferentes así como representados por H, un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado, $CO-NH_2$, y/o $COCH_3$;

(IIc)



con

R^{16}, R^{17} así como R^{18} son en cada caso iguales o diferentes y representados independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

E iguales o diferentes así como representados por un grupo alquileno C_1 - C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH_2-C_6H_{10} y/o C_6H_4 presente sustituido en orto, meta o para;

A iguales o diferentes así como representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n iguales o diferentes así como representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

L iguales o diferentes así como representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o CH_2-$CH(C_6H_5)$;

a iguales o diferentes así como representados por un número entero de 5 a 350;

d iguales o diferentes así como representados por un número entero de 1 a 350;

R^{19} iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado,

R^{20} iguales o diferentes así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado.

9. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K son generadas en cada caso mediante copolimerización de los macromonómeros de poliéter de hidroxibutilviniléter alcoxilado y/o isoprenol alcoxilado y/o (met)alilalcohol alcoxilado y/o metilpolialquilenglicol vinilado con preferiblemente en cada caso un número promedio aritmético de grupos oxialquileno de 6 a 300.

10. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** los copolímeros H y K exhiben en cada caso los mismos o diferentes tipos de unidades estructurales de macromonómero de poliéter y/o unidades estructurales de monómero ácido.

11. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1, 2 o 4 a 10, **caracterizada porque** en cada caso se genera por lo menos 45 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar de todas las unidades estructurales de los copolímeros H y K 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 reivindicaciones1 a 11.

13. Agente dispersante según la reivindicación 12 que está presente en forma de una solución acuosa.

14. Método para la producción de una mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones1 a 11 o de un agente dispersante según las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado porque** los copolímeros H y K son producidos en cada caso en solución acuosa separados uno de otro y a continuación se mezclan mutuamente los copolímeros producidos por separado o las soluciones acuosas producidas por separado.

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 reivindicaciones1 a 11 como agente dispersante para agente ligante hidráulico y/o para agente ligante hidráulico latente.

Fig. 1

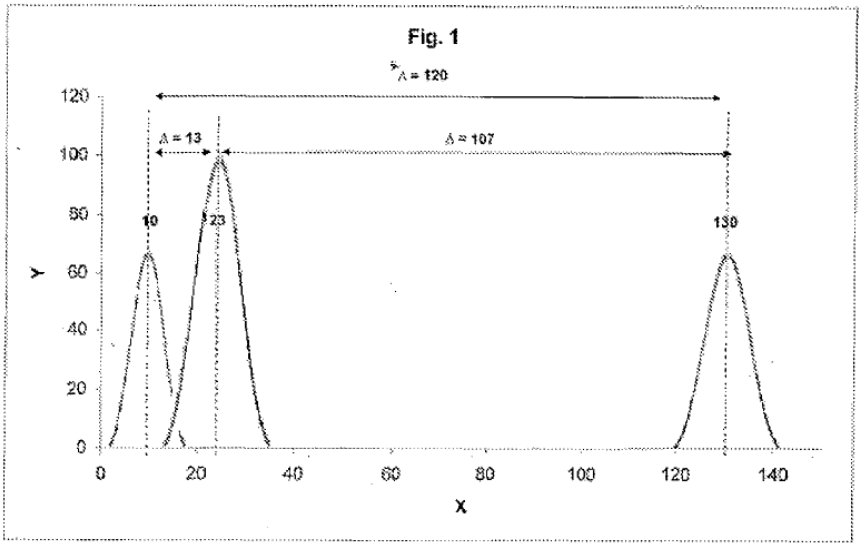
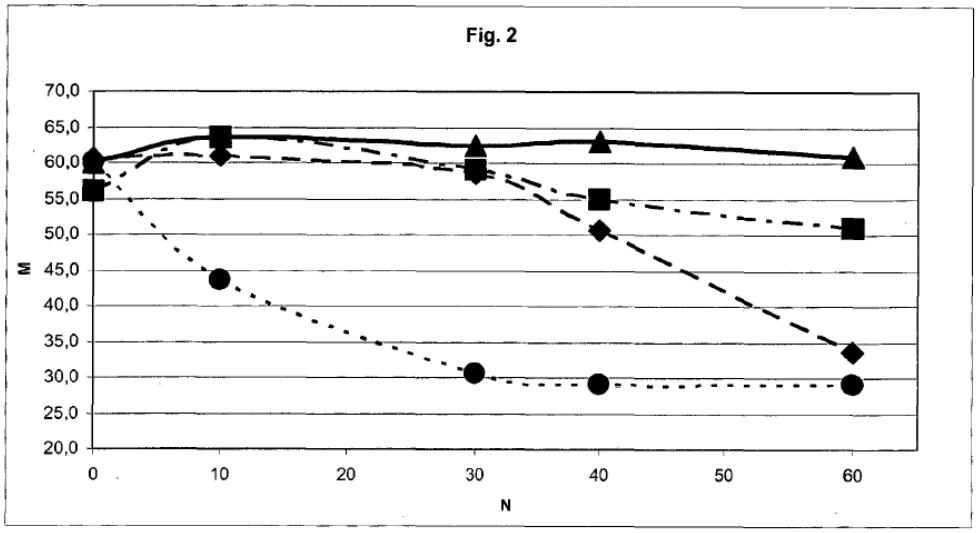

Δ = 120
Δ = 13
Δ = 107
10
23
130
Y
X
120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140

Fig. 2


M
N
70,0
65,0
60,0
55,0
50,0
45,0
40,0
35,0
30,0
25,0
20,0
0
10
20
30
40
50
60