

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 474 041**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2010 E 10798053 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2516344**

54 Título: **Superplastificantes para materiales de hormigón y cemento y procesos de producción de estos**

30 Prioridad:

21.12.2009 EP 09180121

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

08.07.2014

73 Titular/es:

**MAPEI S.P.A. (100.0%)
Via Cafiero 22
20158 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**GAMBA, MARIELE;
CLEMENTE, PAOLO;
ALAMPI, GIUSEPPE;
SURICO, FRANCESCO;
BADESSO, LINO;
FERRARI, GIORGIO y
SQUINZI, MARCO**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 474 041 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

Superplastificantes para materiales de hormigón y cemento y procesos de producción de estos.

5 La invención se relaciona con superplastificantes "laminar" para hormigón y materiales de cemento que se caracterizan por una excelente capacidad de reducción de agua, efecto antiespumante intrínseco y una mejorada retención de la trabajabilidad de las mezclas frescas de hormigón. Los superplastificantes de la invención promueven además la hidratación del cemento y el desarrollo temprano de la resistencia mecánica del hormigón. La invención también se relaciona con el proceso para la producción de dichos superplastificantes y con composiciones de cemento que
10 contienen a los mismos.

Antecedentes de la invención

15 Hoy en día los superplastificantes son componentes esenciales en las mezclas de cemento, ya que permiten la producción de hormigón y otros materiales de cemento que se caracterizan por desempeños superiores. La adición de superplastificantes reduce la relación de agua al cemento (w/c) y mejora las características generales del hormigón y otras mezclas de cemento, tales como la resistencia mecánica, la contracción y la durabilidad.

20 Los primeros superplastificantes desarrollados se basaron en la condensación entre el formaldehído y sales de ácido naftalenosulfónico (NSFC) o resinas de sulfito de melamina modificadas (MSFC), tales como los descritos en la patente de Estados Unidos núm. 2052586 y la patente DE 1745441. Otros aditivos incluyen productos obtenidos a partir de aductos de anhídrido maleico y ácidos grasos insaturados esterificados con glicoles de polioxietileno, como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 4978392.

25 Más recientemente, se han desarrollado polímeros obtenidos por copolimerización de ácidos (met)acrílico, anhídrido maleico, ácidos maleicos o sus sales con ésteres de polioxietileno (met)acrílico o aductos de derivados de polietileno a monómeros de vinilo. Estos superplastificantes son cada vez más populares debido a su mayor eficiencia en la reducción de la relación agua/cemento en comparación con los superplastificantes de la generación anterior y se conocen comúnmente como "superplastificantes acrílicos", "superplastificantes vinilo" y "superplastificantes policarboxilatos" de acuerdo con el tipo de monómeros usados para su producción. Debido a su estructura molecular
30 típica, la cual consiste de una cadena principal con cadenas colgantes de poliéter, estos también se denominan como "superplastificantes" laminares.

35 El primer ejemplo de este tipo de superplastificantes se reivindica en la patente japonesa JP 58-74552. En esta patente, los copolímeros obtenidos mediante copolimerización por radicales libres de ácido (met)acrílico o sus sales y éster (met)acrílico metoxipolietileno se han reivindicado como agentes reductores de agua para composiciones de hormigón y cemento. Estos polímeros son altamente efectivos en la reducción de la relación agua/cemento, pero causan, como desventaja, la introducción de una excesivamente alta cantidad de burbujas de aire durante la producción de las mezclas de hormigón, las cuales reducen la resistencia mecánica y causan el empeoramiento de la apariencia de la superficie del hormigón endurecido. Por estas razones, es necesario formular estos superplastificantes con agentes anti-espumantes con el fin de reducir la cantidad de aire arrastrado. Sin embargo, la mayoría de los agentes anti-espumantes no son solubles en agua y tienden a separarse y flotar en la parte superior de la solución del superplastificante, reduciendo así su eficiencia y la vida útil del producto. Con el fin de superar estas desventajas, es necesario proporcionar los tanques de almacenamiento de superplastificantes en el sitio de trabajo con sistemas de
40 mezcla mecánicos o neumáticos para mantener los agentes anti-espumantes homogéneamente dispersados en la solución del superplastificante.

45 La patente EP 0612702 reivindica superplastificantes con un reducido arrastre de aire. Estos copolímeros se producen por terpolimerización de radicales libres de los siguientes monómeros: a) ácido (met)acrílico y sus sales, b) (met)acrilato de polietilenglicolmonometiléter con un peso molecular en el intervalo de 200 a 2,000 y c) di(met)acrilato de polipropilenglicol con un peso molecular en el intervalo de 280 a 3,100. Aparte del bajo efecto de arrastre de aire, estos superplastificantes también se caracterizan por una buena capacidad de reducción de agua y retención de la trabajabilidad.

55 La patente EP 1547986 reivindica superplastificantes producidos por terpolimerización de radicales libres de los siguientes tres grupos de monómeros: a) ácido (met)acrílico y sus sales, b) (met)acrilato de polietilenglicolmonometiléter con un peso molecular de hasta 13,200 y c) di(met)acrilato de polipropilenglicol con un peso molecular en el intervalo de 280 a 11,800. Estos superplastificantes, aparte de un bajo efecto de arrastre de aire y la buena capacidad de reducción de agua, también promueven la hidratación del cemento y el desarrollo de una alta resistencia mecánica temprana. Debido a estas características, es posible fundir mezclas de hormigón caracterizadas por una alta fluidez y muy baja agua de mezclado, que fragua rápidamente incluso en climas fríos y época de invierno, cuando la baja temperatura retarda la reacción de hidratación del cemento. Además, con estos superplastificantes es posible reducir la temperatura y / o el tiempo de curado al vapor en las plantas de hormigón prefabricado, con beneficios
60

significativos en términos de ahorro de energía e incremento de la productividad. Por otro lado, estos superplastificantes se caracterizan por una baja retención la trabajabilidad y, después de 30 minutos de mezclado, pueden perder la mayor parte de la fluidez inicial; en estos casos, es necesario reacondicionar el hormigón con una dosificación adicional de superplastificante o, en los peores casos, con la adición de agua adicional con el fin de restaurar el valor inicial de fractura.

Superplastificantes con una mejor retención de fractura se han reivindicado en la patente EP 0889860. Estos superplastificantes son producidos por la reacción de los polímeros de ácidos carboxílicos con poliéteres, catalizada por ácidos próticos fuertes con valor de pKa menor que 0. De acuerdo con las enseñanzas de esta patente, los ácidos próticos fuertes preferidos incluyen ácidos arilsulfónicos, ácidos alquilsulfónicos y resinas de intercambio iónico con ácido sulfónico. Se pueden usar ácidos inorgánicos así como ácidos orgánicos; el ácido puede ser soluble o insoluble en la mezcla de reacción. Otros ácidos adecuados son haluros de hidrógeno, ácidos halosulfónicos, ácido tetrafluorobórico, heteropoliácidos y ácido sulfúrico. Se pueden utilizar las mezclas de los diferentes ácidos antes mencionados. El ácido prótico se puede añadir también en forma de sal (por ejemplo, triflato de zinc), de tal manera que el ácido es generado "in situ" por la interacción con el polímero de ácido carboxílico. La función del catalizador ácido prótico es esencial para activar y promover una combinación de reacciones deseadas de escisión y esterificación de las unidades de poliéteres. De acuerdo con las enseñanzas de la patente EP 0889860, la escisión de algunos, pero no de todos, de los enlaces éter de los poliéteres por el ácido prótico fuerte es esencial, debido a que los productos de escisión resultantes participan, en última instancia, en la esterificación deseada de los grupos carboxílicos presentes en el polímero. De todos modos, la desventaja del procedimiento reivindicado en la patente EP 0889860 es que las condiciones de reacción deben ser controladas cuidadosamente para evitar la escisión y la reticulación excesivas y no deseadas de los polímeros resultantes, las cuales tienden a reducir la solubilidad en agua del producto derivado de las mismas y producir la gelificación de los productos de reacción.

Más recientemente, la patente de Estados Unidos núm. 7375163 describe nuevos superplastificantes muy efectivos en la reducción de la caída de la fluidez de las mezclas de cemento fresco. Estos superplastificantes se basan en polímeros que comprenden cadenas laterales conectadas a la cadena principal de dicho polímero por grupos éster y opcionalmente amida y/o imida. Tales superplastificantes pueden ser producidos por esterificación catalizada por ácido (ácido sulfúrico), con o sin reacciones de amidación y/o imidación, de un ácido policarboxílico con unidades a base de polioxialquileno. Los polímeros producidos de acuerdo con el proceso anteriormente mencionado imparten una buena retención de la trabajabilidad de las mezclas de hormigón fresco, pero sufren de excesivo arrastre de aire y necesitan ser formuladas con anti-espumantes externos a base de tributil fosfato.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona un proceso para la preparación de superplastificantes "laminares", que superen los inconvenientes de los procesos antes mencionados y que son superiores en comparación con los superplastificantes previamente conocidos debido a que son intrínsecamente no formadores de espuma, mantienen la trabajabilidad del hormigón fresco durante más tiempo y promueven el desarrollo de resistencia mecánica temprana.

Descripción de la invención

Los superplastificantes de la invención se obtienen por reacción de polímeros de ácidos policarboxílicos con poliéteres monofuncionales y poliéteres difuncionales. La producción de los superplastificantes de la invención implica la esterificación de los grupos carboxílicos de los polímeros policarboxílicos con las funciones hidroxilo de los mono y poliéteres difuncionales. Mediante esta reacción, ambos poliéteres monofuncionales y difuncionales se conectan a la cadena principal de los polímeros policarboxílicos como cadenas laterales y los poliéteres difuncionales pueden, opcionalmente, actuar como agentes de reticulación.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la reacción de esterificación de los polímeros de ácidos policarboxílicos con los poliéteres monofuncionales y difuncionales transcurre fácilmente y con altos rendimientos sin necesidad de usar un catalizador ácido fuerte, como se informa en la patente EP 0889860 y la patente de Estados Unidos, núm. 7375163, a condición de que todos los grupos carboxílicos de los polímeros de ácidos policarboxílicos están en forma ácida, no neutralizada. De hecho, si los polímeros de ácidos policarboxílicos están completamente o sólo parcialmente neutralizados con bases tales como, por ejemplo, de sodio, de potasio, hidróxido de amonio, pueden ocurrir incrementos no deseados de la viscosidad durante la reacción de esterificación con los poliéteres, con la disminución correspondiente del desempeño general de los superplastificantes.

Los superplastificantes obtenidos mediante los procesos de la invención también son notablemente superiores en promover el desarrollo de la resistencia mecánica en comparación con los producidos de acuerdo con la patente EP 1547986 mediante terpolimerización de radicales libres de monómeros basados en a) ácido (met)acrílico y sus sales, b) (met)acrilato de polietilenglicolmonometiléter y c) di(met)acrilato de polipropilenglicol.

Además, muestran también un mejor desempeño, en términos de capacidad de reducción de agua y retención de la trabajabilidad, en comparación con los descritos en la patente EP 0889860 y la patente de Estados Unidos núm. 7375163, donde los polímeros de ácidos policarboxílicos se hacen reaccionar con poliéteres en presencia de catalizadores ácidos fuertes.

Descripción detallada de la invención

Los polímeros de ácidos policarboxílicos se obtienen preferentemente por polimerización de ácido acrílico y ácido metacrílico o sus mezclas, opcionalmente en combinación con otros monómeros capaces de reaccionar con ácido acrílico y metacrílico. Los ejemplos típicos de tales monómeros son anhídrido maleico, ácido maleico, estireno, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS) y acetato de vinilo.

Los polímeros de ácidos policarboxílicos pueden ser obtenidos a partir de los monómeros mencionados anteriormente, según los métodos convencionales de polimerización, por solución o polimerización en masa. En el caso de polimerización en solución, los disolventes que convenientemente se pueden usar incluyen agua, alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico, glicoles, éteres de glicol, poliglicoléteres, poliéteres y derivados de polioxialquileo, hidrocarburos aromáticos o alifáticos tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexano y n-hexano, compuestos éster, tales como acetato de etilo, compuestos de cetona tales como acetona y metil-etil-cetona y éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y dioxano. Los disolventes preferidos son agua, metoxipolietilenglicoles, polipropilenglicoles y sus mezclas. Los ejemplos de iniciadores de polimerización que pueden ser usados convenientemente en soluciones acuosas, y otras prácticas e hidrofílicas, incluyen sales de persulfato tales como persulfato de amonio, persulfato de sodio y persulfato de potasio; peróxido de hidrógeno, azo-iniciadores acuosos tales como 2,2'-azo-bis (2-amidinopropano) y 2,2'-azo-bis (2-metilpropionamida) dihidrato. Los aceleradores de polimerización se pueden usar simultáneamente con los iniciadores de la polimerización. Los ejemplos de aceleradores adecuados incluyen: hidrogenosulfitos de metales alcalinos tales como hidrogenosulfito de sodio, metabisulfito de sodio, hipofosfito de sodio, sales de Fe (II) tales como sales de Mohr, hidroximetanosulfito de sodio dihidratado, hidrocloreuro de hidroxilamina, tiourea, ácido L-ascórbico (sal) y ácido iso-ascórbico (sal).

Además, cuando se lleva a cabo la polimerización en solución en disolventes tales como hidrocarburos aromáticos o alifáticos, ésteres y cetonas, se pueden usar convenientemente iniciadores de polimerización por radicales tales como peróxidos (por ejemplo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo y peróxido de sodio), hidroperóxidos (por ejemplo, t-butilo hidroperóxido e hidroperóxido de cumeno) y compuestos azo (por ejemplo, azo-bis-isobutironitrilo).

La polimerización en masa se puede llevar a cabo con iniciadores de polimerización por radicales tales como peróxidos (por ejemplo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo y peróxido de sodio), hidroperóxidos (por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno) y compuestos azo (por ejemplo, azo-bis-isobutironitrilo).

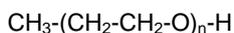
La temperatura de reacción para la polimerización de los polímeros de ácidos policarboxílicos no está especialmente limitada y está relacionado con el tipo particular o sistema de iniciador usado. En consecuencia, la temperatura de reacción está en el intervalo de 30 a 90°C. Por ejemplo, cuando se usa la sal de persulfato como iniciador, la temperatura de polimerización está en el intervalo de 40 a 90°C, preferentemente 50 a 85°C, más preferentemente de 60 a 80°C. Además, cuando la combinación de peróxido de hidrógeno y ácido L-ascórbico (sal) como promotor se usa como un iniciador, la temperatura de reacción está en el intervalo de 30 a 90°C, preferentemente 35 a 85°C, más preferentemente de 40 a 80°C.

El tiempo de polimerización no está especialmente limitado, variando de 0.5 a 10 horas, preferentemente de 0.5 a 8 horas, más preferentemente de 1 a 6 horas.

Con el fin de controlar el peso molecular de los polímeros de ácidos policarboxílicos de la invención, se pueden utilizar convenientemente agentes de transferencia de cadena, tales como 2-mercaptoetanol, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, alquilmercaptanos y sus mezclas. Los polímeros de ácidos carboxílicos tienen un peso molecular promedio de 1000 hasta 20,000, más preferentemente 1000 a 15,000 Dalton (en términos de estándares de polietilenglicol o polisacárido tal como se determina mediante cromatografía de permeación por gel).

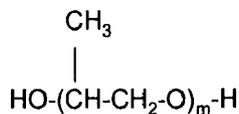
Los poliéteres útiles para ser esterificados con el ácido policarboxílico son aquellos que contienen uno o más grupos hidroxilo terminales, en particular poliéteres monofuncionales y difuncionales, tales como derivados de polioxietileno, derivados de polioxipropileno y copolímeros entre óxido de etileno y óxido de propileno.

Los derivados de polioxietileno monofuncionales se seleccionan entre los polietilenglicolmonometiléteres de peso molecular en el intervalo de aproximadamente 2000 a aproximadamente 13,200 Dalton, que corresponden a la fórmula siguiente



donde n es un número entero entre 8 y 300.

Los derivados de polioxipropileno difuncionales, se seleccionan entre los polioxipropilenglicoles de peso molecular en el intervalo de aproximadamente 280 a 11.800 Dalton, que corresponden a la fórmula siguiente



donde m es un número entero entre 2 y 200, y son particularmente preferidos.

La cantidad de los poliéteres difuncionales es de 0.1 a 10% de toda la masa polimerizada.

La reacción de esterificación de polímeros de ácidos policarboxílicos y poliéteres se puede lograr de muchas maneras. En una modalidad preferida, una solución de ácido policarboxílico no neutralizada de peso molecular seleccionado en agua se carga en el recipiente de reacción y se calienta bajo agitación con la cantidad adecuada de poliéteres monofuncionales y difuncionales teniendo un peso molecular seleccionado. De acuerdo con la invención, la temperatura se eleva hasta el intervalo de 140°C a 180°C, preferentemente de 150°C a 170°C, y el agua se separa por destilación. La aplicación de vacío puede ayudar a eliminar el agua más rápidamente y más efectivamente, sobre todo durante el último período de la reacción de esterificación. Los tiempos de reacción dependen de la cantidad de agua inicialmente presente y del grado final deseado de esterificación del ácido policarboxílico. Normalmente, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en el valor establecido de temperatura de 2 a 5 horas, preferentemente de 3 a 4 horas. Toda la reacción tarda de 5 a 10 horas para ser completada. Al final de la reacción, la mezcla de reacción caliente se transfiere a un segundo reactor donde se diluye con agua y se neutralizó a valores de pH en el intervalo de pH 6.5 a 8.5. Los agentes neutralizantes adecuados son hidróxidos alcalinos y alcalino-térreos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, pero también hidróxido de amonio y pueden ser usadas otras bases orgánicas. La cantidad de agua en la etapa de neutralización se puede variar en gran medida y la concentración final de la solución superplastificante puede estar en el intervalo entre 15 a 65% de solución sólida. Si el polímero de ácido policarboxílico en sí es soluble en la mezcla de poliéteres monofuncional y difuncional, es posible obtener el polímero de ácido policarboxílico a partir de los monómeros seleccionados usando la mezcla de poliéter como disolvente. En esta segunda modalidad preferida, el ácido acrílico y/o metacrílico, opcionalmente mezclado con otros monómeros, se añaden gota a gota en el recipiente de reacción que contiene la mezcla de poliéteres monofuncional y difuncional y se polimeriza en presencia de iniciadores seleccionados de radicales libres y, opcionalmente, agentes de transferencia de cadena para controlar el peso molecular del polímero resultante. La temperatura de polimerización debe ser lo suficientemente baja para evitar la esterificación de los grupos ácido carboxílico de los monómeros acrílicos o metacrílicos o de otros monómeros ácidos opcionalmente presentes en la mezcla de monómeros. Las temperaturas hasta 70°C son adecuadas para polimerizar los monómeros sin causar la esterificación de los monómeros ácidos antes de someterse a la reacción de polimerización. Una vez que toda la mezcla de monómero se ha polimerizado en la mezcla de disolventes de poliéteres mono y difuncionales, la temperatura se puede elevar hasta el valor de ajuste para la esterificación, y la reacción se lleva a cabo de la misma manera como se describe en la primera modalidad preferida. En esta segunda modalidad preferida, la fuerte reducción de la cantidad de agua que se separa por destilación representa un claro beneficio en términos de tiempo de reacción y consumo de energía.

La relación de grupos carboxílicos a los grupos éster en los superplastificantes de la invención es entre 2.5 a 15, preferentemente entre 3 a 9.

Los superplastificantes de la invención pueden estar en forma líquida o en polvo y que se usan para mezclar y dispersar una mezcla de cemento en cantidades que varían de 0.01 a 3.00 por ciento en peso de cemento, sobre base seca.

Los detalles de la síntesis y el rendimiento de los superplastificantes de la invención se presentan en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

487 gramos de una solución 50% en agua de ácido poliacrílico con un peso molecular de 4000 Dalton en la que todos los grupos carboxílicos están presentes en forma ácida, no neutralizada (pH 2,5), se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador y condensador. A esta solución, se añadieron 3077 gramos de metoxipolietilenglicol (MPEG) con un peso molecular de 5000 Dalton y 60 gramos de polipropilenglicol con un peso molecular de 900 Dalton bajo agitación y la temperatura de la masa de reacción se incrementó gradualmente a 165°C y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas. El agua producida por la esterificación de ácido poliacrílico por poliéteres monofuncionales y difuncionales se separa continuamente por destilación y se condensa. Durante el último período de la esterificación de ácido acrílico, se aplicó vacío para eliminar el agua más rápidamente y con mayor

efectividad. Al final de la reacción de esterificación, la mezcla caliente se dejó caer en un segundo recipiente en el que se llevaron a cabo de dilución y neutralización con 3700 gramos de agua y 143 gramos de solución al 30% de hidróxido de sodio. Se obtuvieron 7467 gramos de solución de polímero de ácido poliacrílico esterificado con un contenido total de sólidos del 45 por ciento. El polímero final tenía un peso molecular de 110,000 Dalton, medido por GFC (Cromatografía de filtración por gel) y una relación entre grupos de ácidos carboxílicos libres y grupos éster de $R_c = 4.5$. El residual sin reaccionar de metoxipolietilenglicol (MPEG) era del 5 por ciento de toda la masa de reacción, expresada en materia sólida, confirmando el excelente rendimiento de la esterificación del polímero de ácido poliacrílico.

Ejemplos 2 a 6

En estos ejemplos, se usaron diferentes cantidades de metoxipolietilenglicol (MPEG) de peso molecular de 5000 Dalton, con las mismas condiciones de reacción descritas en el Ejemplo 1. Las características de los superplastificantes finales, incluyendo el ejemplo 1, se presentan en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1. Características de los superplastificantes de la invención (Ejemplos 1-6).

| Ejemplo | MPEG (gramos) | Peso molecular del polímero final (Dalton) | Relación entre grupos carboxílicos libres y grupos ésteres en el polímero (R_c) | MPEG Residual (%) | Sólidos totales en la masa de reacción final (%) |
|-----------|---------------|--|---|-------------------|--|
| Ejemplo 1 | 3077 | 110,000 | 4.5 | 5 | 45 |
| Ejemplo 2 | 2819 | 100,000 | 5.0 | 5 | 45 |
| Ejemplo 3 | 2602 | 97,000 | 5.5 | 5 | 45 |
| Ejemplo 4 | 2416 | 93,000 | 6.0 | 4 | 45 |
| Ejemplo 5 | 2253 | 91,000 | 6.5 | 4 | 45 |
| Ejemplo 6 | 2113 | 87,000 | 7.0 | 3.5 | 45 |

Los resultados de los Ejemplos 1 a 6 indican que la reacción de esterificación de ácido poliacrílico en forma ácida con metoxipolietilenglicol (MPEG) y el glicol de polipropileno procedió sin problemas y con un rendimiento excelente en ausencia de catalizadores ácidos fuertes. En particular, no se observó un incremento anómalo de la viscosidad de la masa de reacción durante la reacción y el peso molecular del superplastificante final aumentó linealmente con el grado de esterificación (menor R_c), lo que indica que no ocurrió reticulación anómala al cambiar las condiciones de reacción.

En los siguientes Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3, se describe la producción de superplastificantes policarboxílicos producidos por terpolimerización de radicales libres de monómeros de acuerdo con la patente EP 1547986. En la primera parte de estos ejemplos (esterificación) se describe la producción de la mezcla de monómeros que consiste en a) ácido metacrílico, b) polietilenglicolmetoximetacrilato y c) polipropilenglicoldimetacrilato, mientras que en la segunda parte (Polimerización) estos monómeros se polimerizan por un iniciador de radicales libres.

Ejemplo comparativo 1

Esterificación - 700 gramos de metoxipolietilenglicol (MPEG) con un peso molecular de 5000 Dalton, 14 gramos de polipropilenglicol con un peso molecular de 900 Dalton, 0,26 gramos de fenotiazina, 34 gramos de solución 65% en agua de ácido paratoluen-sulfónico y 50 gramos de ciclohexano se cargaron y se agitaron, en atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, aparato de Marcusson para la separación de agua y condensador de reflujo. Mientras se calienta la mezcla a 116°C, se añadieron 66 gramos de ácido metacrílico con agitación. El agua producida por la reacción de esterificación se retira continuamente de la mezcla de reacción por el aparato de Marcusson. La reacción se detuvo después de 7 horas y el producto final de reacción se neutralizó con 18 gramos de una solución al 30 por ciento de NaOH, se diluyó con 410 gramos de agua y el ciclohexano residual se eliminó por destilación. Se obtuvieron 1100 gramos de una mezcla de polietilenglicolmetoximetacrilato, polipropilenglicoldimetacrilato y ácido metacrílico. La conversión de metoxipolietilenglicol (MPEG) al metoxipolietilenglicolmetacrilato correspondiente fue de 98 por ciento, determinado por HPLC (cromatografía líquida de alta resolución).

Polimerización - 405 gramos de agua se introdujeron en un recipiente de reacción equipado con un termómetro y condensador de reflujo y se calentó a 70°C. Luego, una mezcla de 450 gramos del producto de reacción de la etapa de esterificación con 2.21 gramos de ácido metacrílico, 4 gramos de ácido mercaptopropiónico (solución 80% en agua) y 70 gramos de agua se añadieron en 2 horas al recipiente de reacción, bajo agitación y una atmósfera de nitrógeno. Como una adición paralela, se añadió una solución de 4,3 gramos de persulfato de sodio en 78 gramos en 3 horas. Después de enfriar a 40°C, se añadieron 34 gramos de una solución al 30% de NaOH al recipiente de reacción con el fin de neutralizar el producto final. Se obtuvieron alrededor de 1050 gramos de una solución 30% de polímero en agua. El polímero tenía un peso molecular promedio en peso de 76.000 Dalton, tal como se mide con GFC (Cromatografía de filtración por gel) y una relación entre grupos de ácidos carboxílicos libres y grupos éster de $R_c = 4.5$.

Ejemplo comparativo 2

Esterificación - 700 gramos de metoxipolietilenglicol (MPEG) con un peso molecular de 5000 Dalton, 14 gramos de polipropilenglicol con un peso molecular de 900 Dalton, 0,26 gramos de fenotiazina, 34 gramos de solución 65% en agua de ácido paratoluen-sulfónico y 50 gramos de ciclohexano se cargaron y se agitaron, en atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, aparato de Marcusson para la separación de agua y condensador de reflujo. Mientras se calienta la mezcla a 116°C, se añadieron 96 gramos de ácido metacrílico con agitación. El agua producida por la reacción de esterificación se retira continuamente de la mezcla de reacción por el aparato de Marcusson. La reacción se detuvo después de 7 horas y el producto final de reacción se neutralizó con 18 gramos de una solución de NaOH al 30 por ciento, se diluyó con 410 gramos de agua y el ciclohexano residual se eliminó por destilación. Se obtuvieron 1100 gramos de una mezcla de polietilenglicolmetoximetacrilato, polipropilenglicoldimetacrilato y ácido metacrílico. La conversión de metoxipolietilenglicol (MPEG) al metoxipolietilenglicolmetacrilato correspondiente fue de 99 por ciento, determinado por HPLC (cromatografía líquida de alta presión).

Polimerización - 405 gramos de agua se introdujeron en un recipiente de reacción equipado con un termómetro y condensador de reflujo y se calentó a 70°C. Después, una mezcla de 450 gramos del producto de reacción de la etapa de esterificación con 2.21 gramos de ácido metacrílico, 4 gramos de ácido mercaptopropiónico (solución 80% en agua) y 70 gramos de agua se añadieron en 2 horas al recipiente de reacción, bajo agitación y una atmósfera de nitrógeno. Como una adición paralela, se añadió una solución de 4,3 gramos de persulfato de sodio en 78 gramos en 3 horas. Después de enfriar a 40°C, se añadieron 50 gramos de una solución de NaOH al 30% al recipiente de reacción con el fin de neutralizar el producto final. Se obtuvieron alrededor de 1050 gramos de una solución 30% del polímero en agua. El polímero tenía un peso molecular promedio en peso de 90,000 Dalton, tal como se mide con GFC (Cromatografía de filtración por gel) y una relación entre grupos de ácidos carboxílicos libres y grupos éster de $R_c = 7.0$.

Ejemplo Comparativo 3

Esterificación - 700 gramos de metoxipolietilenglicol (MPEG) con un peso molecular de 5000 Dalton, 14 gramos de polipropilenglicol con un peso molecular de 900 Dalton, 0,26 gramos de fenotiazina, 34 gramos de solución 65% en agua de ácido paratoluen-sulfónico y 50 gramos de ciclohexano se cargaron y se agitaron, en atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, aparato de Marcusson para la separación de agua y condensador de reflujo. Mientras se calienta la mezcla a 116°C, se añadieron 80.6 gramos de ácido acrílico con agitación. El agua producida por la reacción de esterificación se retira continuamente de la mezcla de reacción por el aparato de Marcusson. La reacción se detuvo después de 7 horas y el producto final de reacción se neutralizó con 18 gramos de una solución de NaOH al 30 por ciento, se diluyó con 410 gramos de agua y el ciclohexano residual se eliminó por destilación. Se obtuvieron 1100 gramos de una mezcla de polietilenglicolmetoxiacrilato, polipropilenglicoldiacrilato y ácido acrílico. La conversión de metoxipolietilenglicol (MPEG) al metoxipolietilenglicolacrilato correspondiente fue de 99 por ciento, como se determina por HPLC (cromatografía líquida de alta presión).

Polimerización - 405 gramos de agua se introdujeron en un recipiente de reacción equipado con un termómetro y condensador de reflujo y se calentó a 70°C. Luego, una mezcla de 450 gramos del producto de reacción de la etapa de esterificación con 2.21 gramos de ácido acrílico, 4 gramos de ácido mercaptopropiónico (solución 80% en agua) y 70 gramos de agua se añadieron en 2 horas al recipiente de reacción, bajo agitación y una atmósfera de nitrógeno. Como una adición en paralelo, se añadió una solución de 4.3 gramos de persulfato de sodio en 78 gramos en 3 horas. Después de enfriar a 40°C, se añadieron 50 gramos de una solución al 30% de NaOH al recipiente de reacción con el fin de neutralizar el producto final. Se obtuvieron alrededor de 1050 gramos de una solución 30% de polímero en agua. El polímero tenía un peso molecular promedio en peso de 47,000 Dalton, tal como se mide con GFC (Cromatografía de filtración por gel) y una relación entre grupos de ácidos carboxílicos libres y grupos éster de $R_c = 7.0$.

En los siguientes Ejemplos Comparativos 4 y 5, se describe la reacción del ácido poliacrílico con mono y poliéteres difuncionales en presencia de un catalizador ácido fuerte, de acuerdo con la patente EP 0889860

Ejemplo comparativo 4

487 gramos de una solución 50% en agua de ácido poliacrílico con un peso molecular de 4000 Dalton en la que todos los grupos carboxílicos están presentes en forma ácida, no neutralizada, se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador y condensador. A esta solución, se adicionaron 3077 gramos de metoxipoli(et)ilenglicol (MPEG) con un peso molecular de 5000 Dalton, 60 gramos de polipropilenglicol con un peso molecular de 900 Dalton y 18 gramos de ácido sulfúrico al 96% bajo agitación y la temperatura de la masa de reacción fue gradualmente aumentado hasta 165°C. Después de 2 horas a esta temperatura, la masa de reacción mostró un fuerte incremento de la viscosidad y fue necesario detener la reacción. El producto resultante era insoluble en agua, lo que indica que el uso de catalizador ácido fuerte produjo reacción secundaria no controlada que dio lugar a la reticulación del polímero.

Ejemplo comparativo 5

487 gramos de una solución 50% de ácido poliacrílico en agua con un peso molecular de 4000 Dalton en el cual los grupos carboxílicos fueron parcialmente neutralizados con hidróxido de sodio (pH = 4), se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador y condensador. A esta solución, se añadieron 3.077 gramos de metoxipoli(et)ilenglicol (MPEG) con un peso molecular de 5000, 60 gramos de polipropilenglicol con un peso molecular de 900 y 24 gramos de ácido sulfúrico bajo agitación y la temperatura de la masa de reacción se incrementó gradualmente hasta 180°C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. El agua producida por la esterificación de ácido poliacrílico por poliéteres monofuncionales y difuncionales se separa continuamente por destilación y se condensa. Durante el último período de la esterificación de ácido acrílico, se aplicó vacío para eliminar el agua más rápidamente y con mayor efectividad. Al final de la reacción de esterificación, la mezcla caliente se dejó caer en un segundo recipiente en donde se llevaron a cabo la dilución y neutralización con 2550 gramos de agua y 153 gramos de una solución al 30% de hidróxido de sodio. Se obtuvieron 6351 gramos de solución de polímero de ácido poliacrílico esterificado con un contenido total de sólidos del 45 por ciento. El polímero final tuvo un peso molecular de 270,000 Dalton, medido por GFC (Cromatografía de filtración por gel) y una relación teórica entre grupos de ácidos carboxílicos libres y grupos éster de $R_c = 4.5$. El residual sin reaccionar de metoxipoli(et)ilenglicol (MPEG) fue del 8 por ciento de toda la masa de reacción, expresado como materia sólida. Este ejemplo indica que, mediante el uso de ácido poliacrílico parcialmente neutralizado y un catalizador ácido fuerte, es necesario el uso de condiciones de reacción más drásticas y tiempos de reacción más largos con el fin de llevar a cabo la reacción de esterificación, en comparación con el método de la presente invención. Sin embargo, incluso mediante el uso de estas condiciones de reacción más fuertes, la conversión de metoxipoli(et)ilenglicol fue menor que en los ejemplos de la presente invención (8 por ciento en comparación con 5 por ciento de los Ejemplos 4 a 9); Además, el peso molecular del polímero resultante es 270,000 Dalton, mucho más alto en comparación con 87,000 a 110,000 de los superplastificantes de la presente invención (Ejemplos 4 a 9).

Ejemplo comparativo 6

En este ejemplo se describe la reacción de ácido poliacrílico parcialmente neutralizado con poliéteres mono y difuncionalizados sin un catalizador ácido fuerte.

487 gramos de una solución al 50% en agua de ácido poliacrílico con un peso molecular de 4000 Dalton en el que los grupos carboxílicos fueron parcialmente neutralizados con hidróxido de sodio (pH = 4), se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador y condensador. Se añadieron a esta solución bajo agitación, 3077 gramos de metoxipoli(et)ilenglicol (MPEG) con un peso molecular de 5000, 60 gramos de polipropilenglicol con un peso molecular de 900. La temperatura de la masa de reacción se incrementó gradualmente, pero cuando la temperatura alcanzó 80°C, una masa insoluble se separó y ya no fue posible llevar a cabo la reacción. Este ejemplo demostró que no era posible llevar a cabo la esterificación de un ácido poliacrílico parcialmente neutralizado con metoxipoli(et)ilenglicol (MPEG) y polipropilenglicol sin usar un catalizador ácido fuerte.

Los Ejemplos Comparativos 4, 5 y 6 demostraron claramente que mediante el uso de catalizadores ácidos fuertes y/o polímeros policarboxílicos en los que los grupos carboxílicos están parcialmente neutralizados, la esterificación de ácido poliacrílico por metoxipoli(et)ilenglicol y polipropilenglicol no procede suavemente y con un alto rendimiento y dio productos finales caracterizados por una alta viscosidad anómala. A pesar de que las razones de estos comportamientos están más allá del alcance de la presente invención, se cree que la presencia de catalizadores ácidos fuertes, tales como ácido sulfúrico, promueve la formación de dioles en las cadenas de polioxi(et)ileno de metoxipoli(et)ilenglicol y polipropilenglicol, creando sitios reactivos que causan la reticulación de las cadenas poliméricas y la gelificación de la masa de reacción.

Ejemplo comparativo 7

Este ejemplo se refiere a la síntesis del superplastificante sin usar polipropilenglicol.

487 gramos de una solución 50% de ácido poliacrílico en agua con un peso molecular de 4000 Dalton en la que todos los grupos carboxílicos están presentes en forma ácida, no neutralizada (pH 2,5), se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador y condensador. A esta solución, se añadieron 3410 gramos de metoxipolietilenglicol (MPEG) con un peso molecular de 5000 Dalton bajo agitación y la temperatura de la masa de reacción se incrementó gradualmente hasta 165 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. El agua producida por la esterificación del ácido poliacrílico por poliéteres monofuncionales y difuncionales se separa continuamente por destilación y se condensa. Durante el último período de la esterificación del ácido acrílico, se aplicó vacío para eliminar el agua más rápidamente y con mayor efectividad. Al final de la reacción de esterificación, la mezcla caliente se dejó caer en un segundo recipiente en donde se llevaron a cabo la dilución y neutralización con 3700 gramos de agua y 143 gramos de una solución al 30% de hidróxido de sodio. Se obtuvieron 7467 gramos de solución de polímero de ácido poliacrílico esterificado con un contenido total de sólidos del 45 por ciento. El polímero final tuvo un peso molecular de 100,000 Dalton, medido por GFC (Cromatografía de filtración por gel) y una relación entre grupos de ácidos carboxílicos libres y grupos éster de $R_c = 4.5$. El residual sin reaccionar de metoxipolietilenglicol (MPEG) era de 5 por ciento de toda la masa de reacción, expresada en materia sólida, confirmando el excelente rendimiento de la esterificación del polímero de ácido poliacrílico.

Ejemplo 7

Los resultados de los ensayos de mortero usando los superplastificantes de la invención (Ejemplos 1 a 6), y los de la técnica anterior preparados de acuerdo con los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 5 se muestran en la Tabla 2. Las diferentes mezclas de cemento se prepararon de acuerdo con el método ENV 196/1 a la misma relación de agua / cemento $W/C = 0.42$, una relación de arena normalizada/ cemento $S/C = 3$, mediante el uso de cemento Portland CEM I 52.5R. La eficiencia de los superplastificantes de la invención en términos de mantenimiento de la trabajabilidad se evaluó según el método de la norma UNI 7044, midiendo el flujo de los morteros frescos en diferentes períodos de tiempo a partir del mezclado (ensayo de goteo). El desarrollo de la resistencia mecánica a un periodo temprano se midió después de 5, 6 y 7 horas de curado a 20°C y una humedad relativa del 95% en moldes prismáticos de plástico (40 x 40 x 160 mm).

Tabla 2 Ensayos de mortero utilizando superplastificantes de la invención (Ejemplos 1 a 6) en comparación con los superplastificantes de la técnica anterior (Ejemplos Comparativos 1, 2 y 5).

| Superplastificante | Dosificación % (materia activa por peso de cemento) | Flujo-ensayo de goteo (%) | | Resistencia a la compresión (N/mm ²) | | |
|-----------------------|---|------------------------------------|-----|--|------|------|
| | | Tiempo desde el mezclado (minutos) | | Tiempo de curado (horas) | | |
| | | 0 | 30 | 5 | 6 | 7 |
| Ejemplo 1 | 0.25 | 134 | 113 | 1.42 | 2.70 | 4.40 |
| Ejemplo 2 | 0.25 | 125 | 105 | 1.55 | 2.50 | 4.00 |
| Ejemplo 3 | 0.25 | 134 | 107 | 1.45 | 2.70 | 4.38 |
| Ejemplo 4 | 0.25 | 130 | 89 | 1.60 | 2.98 | 5.00 |
| Ejemplo 5 | 0.25 | 143 | 108 | 1.60 | 2.85 | 5.10 |
| Ejemplo 6 | 0.25 | 145 | 115 | 1.50 | 3.10 | 4.60 |
| Ejemplo comparativo 1 | 0.25 | 135 | 84 | 0.95 | 1.66 | 2.73 |
| Ejemplo comparativo 2 | 0.25 | 94 | 70 | 0.98 | 1.64 | 2.75 |
| Ejemplo comparativo 5 | 0.25 | 110 | 75 | 1.07 | 1.83 | 3.12 |

Este ejemplo muestra que los superplastificantes de la invención son definitivamente superiores en comparación con los de la técnica anterior en la promoción del desarrollo de la resistencia mecánica temprana. De hecho, la resistencia mecánica de los superplastificantes de la invención es, en promedio, 57, 70 y 67% superior en comparación con los superplastificantes de la técnica anterior, después de 5, 6 y 7 horas de curado a 20°C, respectivamente. Además, los superplastificantes de la invención muestran un excelente efecto fluidificante y son superiores en términos de retención de la trabajabilidad en el tiempo en comparación con los superplastificantes de la técnica anterior.

Ejemplo 8

5

En este ejemplo, el superplastificante de la invención (Ejemplo 6) se comparó en ensayos de hormigón con un superplastificante de la técnica anterior (Ejemplo Comparativo 2); ambos superplastificantes se caracterizan por la misma proporción de grupos carboxílico a grupos éster en el polímero ($R_c = 7$) y un peso molecular promedio en peso comparable.

Tabla 3. Ensayos de hormigón utilizando el superplastificante de la invención(Ejemplo 6) en comparación con el superplastificante de la técnica anterior (Ejemplo Comparativo 2).

| Tipo de cemento: | | CEM I 42,5 R | | | | | | | |
|---------------------------------|------------------|-----------------------|--------------|-------------------|--------|----------------------------|--|---------|--|
| Dosificación de cemento: | | 450 kg/m ³ | | | | | | | |
| Árido grueso diámetro máximo:20 | | Mm | | | | | | | |
| Superplastificante | Dosificación (%) | Contenido de aire (%) | agua/cemento | asentamiento (mm) | | Temperatura de curado (°C) | Resistencia a la compresión (N/mm ²) | | |
| | | | | 0 min | 30 min | | 6 horas | 8 horas | |
| Ejemplo 6 | 0.20 | 1.4 | 0.40 | 235 | 155 | 20 | 1.1 | 3.6 | |
| | | | | | | 30 | 6.5 | 20.4 | |
| Ejemplo comparativo 2 | 0.20 | 2.4 | 0.41 | 220 | 140 | 20 | n.d. | 1.1 | |
| | | | | | | 30 | 1.7 | 12.5 | |

n.d.: no desmoldeable

10

Los resultados confirman que los superplastificantes de la invención son superiores en la promoción del desarrollo de la resistencia temprana en comparación con los superplastificantes de la técnica anterior. Particularmente, con el superplastificante de la invención (Ejemplo 6), fue posible retirar las formas de las probetas de hormigón justo después de 6 horas de curado a 20°C, mientras que las muestras correspondientes preparadas con el superplastificante de la técnica anterior (Ejemplo Comparativo 2) no eran desmoldeables. Al mismo tiempo de curado, las muestras preparadas con el superplastificante de la invención del Ejemplo 6 tenían una resistencia a la compresión aproximadamente 4 veces mayor en comparación con los especímenes correspondientes realizados con superplastificante del Ejemplo Comparativo 2. Además, los superplastificantes de la invención se caracterizan por un bajo efecto intrínseco incorporador de aire y un buen mantenimiento de la trabajabilidad, tal como se mide por el contenido de aire de las mezclas frescas y el ensayo de asentamiento después de 30 minutos del mezclado.

15

20

Ejemplo 9

En este ejemplo, el superplastificante de la invención (Ejemplo 1) se comparó en un ensayo de mortero con el superplastificante del ejemplo comparativo 7, obtenido con un procedimiento similar al superplastificante del ejemplo 1, pero sin la adición de polipropilenglicol de peso molecular de 900 Dalton. Ambos superplastificantes se caracterizan por la misma proporción de grupos carboxílico a grupos éster en el polímero ($R_c = 4.5$) y el peso molecular promedio en peso comparable. Las mismas condiciones del ejemplo 7 fueron usadas para la preparación de los morteros.

25

30

Tabla 4 Ensayo de morteros usando los superplastificantes de la invención (Ejemplo 1) y ejemplo comparativo 7.

| Superplastificante | Contenido de aire % | Flujo-Ensayo de la gota (%) | | Resistencia a la compresión (N/mm ²) | | |
|-----------------------|---------------------|------------------------------------|-----|--|------|------|
| | | Tiempo desde el mezclado (minutos) | | Tiempo de curado (horas) | | |
| | | 0 | 30 | 5 | 6 | 7 |
| Ejemplo 1 | 8 | 138 | 120 | 1.85 | 3.6 | 6.22 |
| Ejemplo comparativo 7 | 18 | 140 | 130 | 1.2 | 2.73 | 4.27 |

Los resultados de la Tabla 4 muestran claramente que la adición de poliropilenglicol es esencial para reducir la cantidad de aire retenido y que la retención de aire tiene un efecto negativo sobre la resistencia mecánica.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de un superplastificante laminar para hormigón y otras mezclas de cemento, el cual es intrínsecamente de baja formación de espuma, promueve el desarrollo temprano de resistencia mecánica y retiene la trabajabilidad del hormigón fresco durante más tiempo, el cual comprende reaccionar a una temperatura de 140°C a 180°C y destilar el agua, ácidos, no neutralizados, policarboxílicos poliméricos, seleccionados independientemente de ácido poliacrílico, ácido metacrílico, copolímeros entre ácido acrílico y metacrílico y sus mezclas en las que el peso molecular del polímero policarboxílico es de entre 1,000 a 20,000 Dalton, con poliéteres monofuncionales seleccionados de polietilenglicolmonometiléteres de peso molecular de aproximadamente 2,000 a aproximadamente 13,200 Dalton y poliéteres difuncionales, seleccionados de polipropilenglicoles de peso molecular de aproximadamente 280 a aproximadamente 11,800 Dalton, en ausencia de catalizadores ácidos fuertes.
- 10
- 15 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad de los poliéteres difuncionales es de 0.1 a 10% de toda la masa polimerizada.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación de grupos carboxílicos a grupos éster es de entre 2.5 a 15.
- 20 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación de grupos carboxílicos a grupos éster es de entre 3 a 9.