

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 523**

51 Int. Cl.:

C08L 29/10 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

C08L 35/08 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2009 E 09756515 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2373737**

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

30 Prioridad:

08.12.2008 EP 08170969

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

21.08.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 487 523 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Agente dispersante que contiene mezcla de copolímeros

5 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.

10 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
15 empleado en particular también específicamente en la producción de mezclas de materiales que contienen agentes ligantes como cemento, cal, yeso, semihidrato o anhidrita.

20 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.

25 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.

30 En la WO 2005/07529 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

35 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 (en particular respecto a la robustez y universalidad).

40 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.

45 La solución a este objetivo es una mezcla de polímero que contiene 5 a 95 % en peso de un copolímero H así como 2 a 60 % 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 del copolímero H exhiben en cada caso cadenas laterales que tienen por lo menos 5 átomos de oxígeno de éter, donde el número de los átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H varía de modo que el correspondiente diagrama de distribución de frecuencias, en el cual 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 aplica la frecuencia pertinente para el copolímero H, contiene por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en más de 8 átomos de oxígeno de éter, todas las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero K exhiben bien sea cadenas laterales con un número grande de átomos de oxígeno de éter o de modo alternativo cadenas laterales con un número pequeño de átomos de oxígeno de éter, donde son cadenas laterales con un número mayor de átomos de oxígeno de éter aquellas cadenas laterales que en cada caso exhiben más átomos de oxígeno de éter que la suma del número promedio aritmético de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H y el número 4, y son cadenas laterales con un número pequeño de átomos de oxígeno de éter aquellas
60 cadenas laterales que en cada caso exhiben menos átomos de oxígeno de éter que la diferencia entre el número promedio aritmético de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H y el número 4.

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

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

En general puede decirse que el modo de acción de copolímeros que exhiben unidades estructurales relevantes de macromonomeros 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 extrema de consistencia, 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 en cada caso conjuntamente 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 consistencia). En aplicaciones en que se requiera tanto la reducción de agua como también la preservación de la consistencia, puede ser ventajosa una mezcla física de estos copolímeros de agentes de fluidez optimizados en cada caso en su masa con copolímeros, que exhiben bien sea sólo cadenas laterales cortas o largas. 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. Dicho de un modo sencillo, la mezcla de polímeros acorde con la invención se refiere a una mezcla de copolímeros que exhibe cadenas laterales mixtas con otro copolímero que exhibe bien sea sólo cadenas laterales cortas o largas. Las cadenas largas laterales de poliéter provocan concretamente una elevada acción dispersante, aunque sin embargo para una elevada reducción de agua conducen a una elevada tenacidad en el hormigón (lo cual mayormente es indeseado), donde las cadenas laterales de poliéter cortas introducen una, con mucho, reducida tenacidad. Para la respectiva aplicación práctica, es frecuente un "compromiso" respecto a la elección óptima de cadenas laterales cortas y largas, donde frecuentemente las mezclas de cadenas laterales cortas y largas suministran buenos resultados. La presente invención materializa cómo tales mezclas son suministradas de manera efectiva: los copolímeros que exhiben cadenas laterales mixtas son suministrados frecuentemente en grandes cantidades como un tipo estándar y con una cantidad comparativamente pequeña de un copolímero mixto de cadenas cortas o largas de modo que se alcanza un perfil deseado de acción. Con ello se asocia entre otros también la ventaja de que se requiere comparativamente bajo costo de mezcla y almacenamiento, para alcanzar el perfil deseado de aplicación.

Normalmente la mezcla de polímeros contiene 15 a 80 % en peso un copolímero H así como 5 a 40 % en peso de un copolímero K.

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

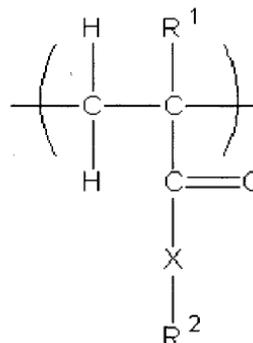
Frecuentemente, el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de unidades estructurales de macromonomero de poliéter del copolímero H varía en cada caso, de modo que los correspondientes diagramas de distribución de frecuencia en los cuales se aplica en cada caso en las abscisas el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de una unidad estructural de macromonomero de poliéter y en las ordenadas se aplica la frecuencia perteneciente en cada caso al copolímero H, contiene por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en más de 10 átomos de oxígeno de éter.

En muchas formas de ejecución, el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonomero de poliéter del copolímero H, varía de modo que el correspondiente diagrama de distribución de frecuencia, en el cual en las abscisas se aplica el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de una unidad estructural de macromonomero de poliéter y en las ordenadas se aplica la frecuencia pertinente para el polímero H, contiene por lo menos 2 máximos cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en más de 10 átomos de oxígeno de éter, donde la totalidad de las unidades estructurales de macromonomero de poliéter del copolímero K exhibe bien sea cadenas laterales

con un número grande de átomos de oxígeno de éter o de modo alternativo cadenas laterales con un número pequeño de átomos de oxígeno de éter, donde las cadenas laterales con un número elevado de átomos de oxígeno de éter son tales cadenas laterales, que en cada caso exhiben más átomos de oxígeno de éter que la suma del número promedio aritmético de los átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonomero de poliéter del copolímero H y el número 10, y las cadenas laterales con un número pequeño de átomos de oxígeno de éter son aquellas cadenas laterales que en cada caso exhiben menos átomos de oxígeno de éter que la diferencia entre el número promedio aritmético de los átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonomero de poliéter del copolímero H y el número 10.

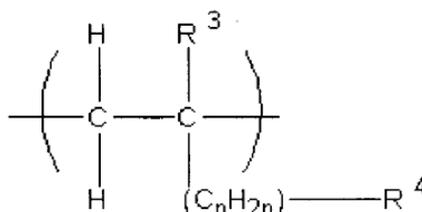
- 5
- 10 Preferiblemente, las unidades estructurales de monómero ácido de los copolímeros H y K están presentes en cada caso según una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

(Ia)



- 15 con
R¹ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;
X iguales o diferentes y representados por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o por una unidad no presente;
R² iguales o diferentes y representados por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H sustituido en para, con la condición de que si X es una unidad no presente, R² está representado por OH;

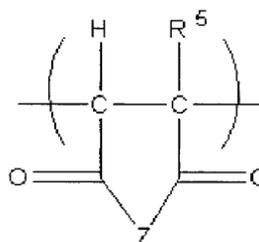
(Ib)



20

con R³ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;
n = 0, 1, 2, 3 o 4
R⁴ iguales o diferentes y representados por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H presente sustituido en para;

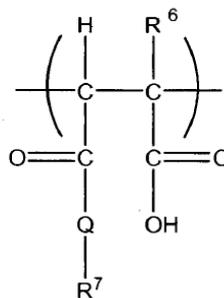
(Ic)



25

- 30 con
R⁵ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;
Z iguales o diferentes y representados por O y/o NH;

(Id)



con

R⁶ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

5 Q iguales o diferentes y representados por NH y/o O;

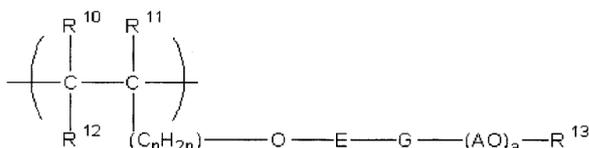
R⁷ iguales o diferentes y representados por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)α-R⁹ con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = C_xH_{2x} con x' = 2, 3, 4 o 5 y/o CH₂C(C₆H₅)H-, α = un número entero de 1 a 350 con R⁹ iguales o diferentes y representados por un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado.

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

Dependiendo del valor de pH, las unidades estructurales de monómero ácido pueden estar presentes también en forma desprotonada como sal, donde como iones contrarios son típicos Na⁺, K⁺ así como Ca²⁺.

Usualmente 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

R¹⁰, R¹¹ así como R¹² en cada caso iguales o diferentes y representados independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

25 E iguales o diferentes y representados por un grupo alqueno C₁ - C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ presente sustituido en forma orto, meta o para y/o una unidad no presente;

G iguales o diferentes y 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;

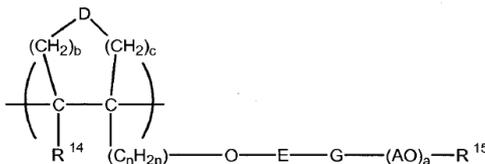
A iguales o diferentes y representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferiblemente x = 2) y/o CH₂CH(C₆H₅);

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

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

R¹³ iguales o diferentes y representados por H, un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃;

(IIb)



35

con

R¹⁴ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

E iguales o diferentes y representados por un grupo alqueno C₁ - C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

G iguales o diferentes y 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 también es una unidad no presente;

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

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

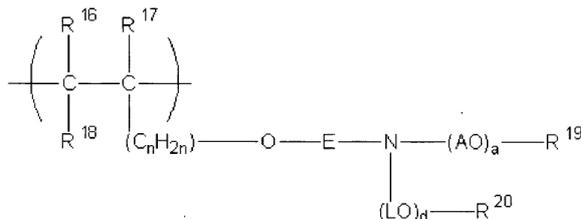
5 a iguales o diferentes y representados por un número entero de 5 a 350 ;

D iguales o diferentes y representados por una unidad no presente, NH y/o 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/o O:

$b = 0, 1, 2$ o $3, c = 0, 1, 2$ o 3 , donde $b + c = 2$ o 3 ;

R^{15} iguales o diferentes y representados por H, un grupo alquilo $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃;

(IIc)



10

con

R^{16}, R^{17} así como R^{18} 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;

15 E iguales o diferentes y representados por un grupo alquileo $C_1 - C_6$ 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 y representados por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

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

20 L iguales o diferentes y 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 y representados por un número entero de 5 a 350 ;

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

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

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

25 Típicamente, las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de los copolímeros H y K son generadas en cada caso mediante copolimerización de los macromonómeros de poliéteres de hidroxibutilviniléter 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 oxialquileo de 6 a 300 .

30 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 poliéteres pueden ser obtenidos a partir de la introducción de grupos etoxilo o bien propoxilo en los correspondientes alcoholes monoméricos).

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

Usualmente se generan en cada caso 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.

40

Además, la invención se refiere 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.

45 El agente dispersante está presente preferiblemente en forma de una solución acuosa.

La invención se refiere también a un método para la producción de la mezcla de polímeros previamente descrita y del agente dispersante previamente descrito, en el cual los copolímeros H y K son producidos en cada caso separadamente uno de otro en solución acuosa y a continuación se mezclan mutuamente los copolímeros producidos por separado o las soluciones acuosas producidas separadamente. Por regla general 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 durante la polimerización la temperatura de la solución acuosa es de 10 a $45\text{ }^\circ\text{C}$ así como el valor de pH es de $3,5$ a $6,5$.

50

55 Finalmente, la invención se refiere también al empleo de la mezcla de polímeros previamente descrita, como agente dispersante para agentes ligantes hidráulicos y/o para agentes agente ligante hidráulicos latentes. La mezcla de polímeros

acorde con la invención puede ser empleada por ejemplo también (en particular en forma anhidra) como aditivo para la producción de cemento (ayuda de molienda y "reductor de agua" para cemento Portland puro o bien cemento compuesto).

En lo que sigue, debería aclararse la invención en más detalle mediante ejemplos de ejecución.

5

Ejemplo de síntesis 1

En un reactor de vidrio, equipado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición, se colocaron previamente 250,0 g de agua desionizada y 330,0 g de viniloxibutilpolietilenglicol-1100 (producto de adición de 22 mol de óxido de etileno a 4-hidroxibutil-1-monoviniléter) y se enfrió a una temperatura de 15 °C.

10

En un recipiente de adición separado se mezclaron homogéneamente bajo enfriamiento 64,9 g de ácido acrílico y 34,3 g de solución de hidróxido de potasio al 40 % con 187,4 g de agua desionizada. A continuación se añadieron 2,43 g de ácido 3-mercaptopropiónico (solución A).

15

De modo paralelo se produjo una solución al 3 % de Brüggolit® FF6 (producto comercial de la compañía Brüggemann GmbH) en agua (solución B).

Bajo agitación y enfriamiento se añadieron a la carga 107,8 g de la solución A así como a continuación 17,4 g de una lejía cáustica acuosa al 20 % y 0,61 g de ácido 3-mercaptopropiónico.

20

Después de ello se añadieron a la carga 0,093 g de heptahidrato de sulfato de hierro II y se inició la reacción mediante adición a la mezcla de carga de 5,74 g de peróxido de hidrógeno (al 30 % en agua). Simultáneamente se inició con la adición de solución A y solución B a la carga agitada.

25

La tasa de dosificación de la solución A remanente se muestra en el siguiente perfil de dosificación.

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A (g/h)	131	261	457	547	509	457	392	314	248	193	155	116	94	65	57	0

Durante la dosificación de la solución A se añadió solución B con una tasa constante de dosificación de 37 g/h, y después de terminada la dosificación de la solución A, se dosificó adicionalmente a la mezcla de reacción hasta que era libre de peróxido.

30

Durante el tiempo de reacción se añadió en etapas, según necesidad, lejía cáustica acuosa al 20 % para mantener el valor de pH en por lo menos 5,65.

35

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

El copolímero obtenido surgió en una solución ligeramente coloreada de amarillo, que exhibía un contenido de materia seca de 39,0 %. El promedio ponderado de la masa molar del copolímero estaba en 39000 g/mol; rendimiento total (determinado por medio de GPC) 94 %.

40

Ejemplo de síntesis 2:

En un reactor de vidrio, equipado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición, se colocaron previamente 208,0 g de agua desionizada y 229,2 g de viniloxibutilpolietilenglicol-1100 (producto de adición de 22 mol de óxido de etileno a 4-hidroxibutil-1-monoviniléter) y 104,2 g de viniloxibutilpolietilenglicol-500 (producto de adición de 10 mol de óxido de etileno a 4-hidroxibutil-1-monoviniléter) y se enfrió a 12 °C (carga).

45

En un recipiente separado de adición se mezclaron homogéneamente bajo enfriamiento 33,1 g de ácido acrílico, 26,1 g de 2-hidroxipropilacrilato y 19,6 g de una solución de hidróxido de potasio al 40 % con 180,4 g de agua desionizada. A continuación se añadieron 2,64 g de ácido 3-mercaptopropiónico (solución A).

50

De modo paralelo se produjo una solución al 3 % de Brüggolit® FF6 (producto comercial de la compañía Brüggemann GmbH) en agua. (solución B).

55

Bajo agitación y enfriamiento se añadieron a la carga 78,0 g de la solución A, 0,6 g de un ácido sulfúrico acuoso al 25 % así como 1,4 g de ácido 3-mercaptopropiónico.

Después de alcanzar este valor de pH se añadieron 0,078 g de heptahidrato de sulfato de hierro II y se inició la reacción mediante adición de 4,8 g de peróxido de hidrógeno (al 30 % en agua). Simultáneamente se inició la adición de la solución A y solución B a la carga agitada.

60

La velocidad de adición de la solución A remanente es mostrada en el siguiente perfil de dosificación.

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A (g/h)	125	250	437	523	487	437	374	299	237	185	148	111	90	62	55	0

5 Durante la dosificación de la solución A se añadió solución B con una tasa constante de dosificación de 31 g/h, y después de terminada la dosificación de la solución A, se dosificó adicionalmente a la mezcla de reacción hasta que era libre de peróxido

10 Durante el tiempo de reacción se añadieron en etapas 7,6 g de una lejía cáustica acuosa 20 % para mantener el valor de pH en por lo menos 5,7.

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

15 El copolímero obtenido surgió en una solución ligeramente coloreada de amarillo, que exhibía un contenido de materia sólida de 45,0 %. El promedio ponderado de la masa molar del copolímero estaba en 27000 g/mol; rendimiento total (determinado por medio de GPC): 98 %.

Mediante los siguientes ejemplos de aplicación, deberían aclararse las propiedades de uso de los copolímeros.

20 Ejemplos de aplicación

25 Como ejemplo de aplicación se eligió deliberadamente un hormigón auto-espesante (en lo que sigue denominado SVB), puesto que este tipo de hormigón ha ganado en los últimos años enorme importancia por la pérdida de vibración. Los agentes de fluidez para hormigón auto-espesante tienen que ser particularmente robustos y con capacidad de asimilación, puesto que por ejemplo en el caso de una prematura pérdida de consistencia, se reduce fuertemente la capacidad para fluir del hormigón y con ello no puede ya garantizarse el llenado uniforme del encofrado de hormigón.

Se produjo el SVB según las siguientes relaciones de cantidad:

Componente	Cantidad kg/m ³
Cemento CEM I 52,5 R	310
Harina de piedra caliza	218
Arena 0 - 4 mm	670
Grava 4 - 16 mm	970
Agua	189
Agente de fluidez	Según necesidad

30 En un mezclador de circulación forzada se mezclaron previamente los componentes secos por 30 segundos, a continuación se añadió el agua así como el agente de fluidez y se mezcló por 4 minutos. La determinación de las propiedades del hormigón fresco ocurrió a lo largo del tiempo mediante la investigación de la medida de flujo de asentamiento sin anillo de bloqueo.

35 A continuación debería mostrarse primero la robustez particular de la mezcla de polímeros respecto al empleo de cementos tipo I 52,5R de diferentes productores. Los hormigones fueron producidos empleando dos tipos de cemento CEM I 52,5R de diferentes productores, según la forma de operar descrita arriba.

Cemento CEM I 52,5R de productor	Mezcla de polímeros ¹	Dosificación ²	Medida de flujo de asentamiento en cm		
			0 min	60 min	90 min
1	A1	0,20 %	71	61	51
2	A1	0,68 %	70	71	71
1	B1	0,27 %	71	71	70
2	B1	0,35 %	70	70	70

¹ Polímero A1: ejemplo de comparación con licuefactor de alto desempeño Glenium® 27 (Producto comercial de la compañía BASF SE); polímero B1: mezcla física de polímeros según el ejemplo de síntesis 1 y polímeros según el ejemplo de síntesis 2, relación de mezcla (cantidad) 1:2;

² datos de dosificación en porcentaje en masa de materia sólida de polímeros referida a la porción pesada de cemento

40 De los ejemplos de arriba es evidente de la cantidad de dosis de polímero A1 depende fuertemente del tipo del cemento empleado. De este modo, empleando el cemento 1 con una dosis económica, puede obtenerse un buen asentamiento inicial, aunque por encima de 90 minutos la pérdida consistencia es claramente marcada. Empleando el cemento 2 puede alcanzarse incluso tanto un buen asentamiento inicial como también una buena preservación de la consistencia, sin

embargo para ello tiene que dosificarse una cantidad extremadamente alta de agente de fluidez (340 % en comparación con el hormigón con cemento 1).

- 5 En el caso de la mezcla de polímeros acorde con la invención B1 puede alcanzarse un buen asentamiento inicial así como una óptima preservación de consistencia, tanto empleando el cemento 1 como también el cemento 2. Son de resaltar particularmente las muy pequeñas diferencias en las cantidades de dosis necesarias en comparación con los ejemplos de aplicación con polímero A1 (cemento 2: 130 % en comparación con hormigón con cemento 1). Esto significa una elevada rentabilidad y alta flexibilidad de la mezcla de polímeros frente a los diferentes cementos.
- 10 En particular la progresiva reducción de las emisiones de CO₂ en la producción de cemento mediante el empleo de combustibles secundarios como también variaciones naturalmente condicionadas de la mezcla de klinker, determinan frecuentemente variaciones en la calidad del cemento. Las mezclas de polímeros acordes con la invención permiten también un ajuste rápido y fácil de estas variaciones de calidad. Esto debería ser aclarado a continuación.
- 15 Mediante las recetas de hormigón previamente descritas se produjeron diferentes SVB con diferentes cargas de producción de cemento del productor 1 y se determinaron las propiedades de aplicación:

Cemento CEM I 52,5R de productor carga	Mezcla de polímeros ¹	Dosificación ²	Medida de flujo de asentamiento en cm		
			0 min	60 min	90 min
1	B1	0,27 %	71	71	70
2	B1	0,27 %	> 75cm, segregación		
2	B1	0,25 %	> 75cm, segregación		
2	B2	0,25 %	71	69	69

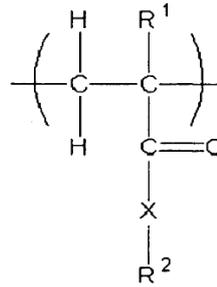
¹ polímero B1: mezcla física de polímeros según el ejemplo de síntesis 1 y polímeros según el ejemplo de síntesis 2, relación de mezcla (cantidad) 1 : 2; polímero B2: mezcla física de polímeros según el ejemplo de síntesis 1 y polímeros según ejemplo de síntesis 2, relación de mezcla (cantidad) 0,9 : 2,1;
² datos de dosificación en porcentaje en masa de materia sólida de polímeros referida a la porción pesada de cemento

- 20 Para idéntica dosificación de la mezcla de polímero B1 se segrega fuertemente el hormigón con la carga de cemento 2, así mismo después de una reducción de la dosificación de polímero. Por pequeños ajustes de la relación de mezcla de polímeros según los ejemplos de síntesis 1 y 2 (resultante: mezcla de polímeros B2) puede alcanzarse nuevamente una buena medida de flujo de asentamiento y una óptima preservación de la consistencia. Esto no era posible empleando sólo un agente de fluidez que contenía polímero. Incluso pudo alcanzarse un buen asentamiento inicial mediante reducción de la dosificación, aunque esto fue acompañado con una progresiva pérdida consistencia a lo largo del tiempo.
- 25 También los ejemplos de aplicación aclaran la particular rentabilidad de los polímeros acordes con la invención.

REIVINDICACIONES

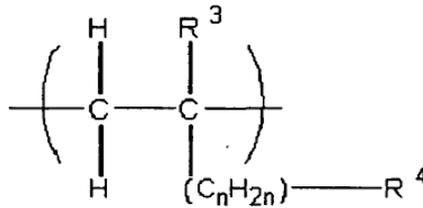
1. Mezcla de polímero que contiene 5 a 95 % en peso de un copolímero H así como 2 a 60 % en peso de un copolímero K, donde los copolímeros H y K exhiben en cada caso unidades estructurales de macromonómeros de poliéter y unidades estructurales de monómero ácido, las cuales están presentes en los copolímeros 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 del copolímero H exhiben en cada caso cadenas laterales que tienen por lo menos 5 átomos de oxígeno de éter, donde el número de los átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H varía de modo que el diagrama correspondiente de distribución de frecuencias, en el cual 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 aplica la frecuencia pertinente para el copolímero H, contiene por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en más de 8 átomos de oxígeno de éter, todas las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero K exhiben bien sea cadenas laterales con un número grande de átomos de oxígeno de éter o de modo alternativo cadenas laterales con un número menor de átomos de oxígeno de éter, donde son cadenas laterales con un número grande de átomos de oxígeno de éter aquellas cadenas laterales que en cada caso exhiben más átomos de oxígeno de éter que la suma del número promedio aritmético de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H y el número 4, y son cadenas laterales con un número pequeño de átomos de oxígeno de éter aquellas cadenas laterales que en cada caso exhiben menos átomos de oxígeno de éter que la diferencia entre el número promedio aritmético de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H y el número 4.
2. Mezcla de polímeros según la reivindicación 1, que contiene 15 a 80 % en peso de un copolímero H así como 5 a 40 % en peso de un copolímero K.
3. Mezcla de polímeros según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero H y por lo menos 50 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero K está presente en cada caso en forma de unidades estructurales de monómero ácido.
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 las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H varía de modo que el correspondiente diagrama de distribución de frecuencias, en el cual en las abscisas se aplica el número de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de unidades estructural de macromonómero de poliéter y en las ordenadas se aplica la frecuencia pertinente para el copolímero H, contiene por lo menos 2 máximos, cuyos valores de abscisa difieren uno de otro 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 las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H varía de modo que el correspondiente diagrama de distribución de frecuencia, en el cual 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 aplica la frecuencia pertinente para el copolímero H, contiene por lo menos 2 máximos cuyos valores de abscisa difieren uno de otro en más de 10 átomos de oxígeno de éter, todas las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero K exhiben bien sea cadenas laterales con un elevado número de átomos de oxígeno de éter o de modo alternativo cadenas laterales con un número pequeño de átomos de oxígeno de éter, donde las cadenas laterales con un número alto de átomos de oxígeno de éter son aquellas cadenas laterales que exhiben en cada caso más átomos de oxígeno de éter que la suma del número promedio aritmético de los átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H y el número 10, y las cadenas laterales con un número pequeño de átomos de oxígeno de éter son aquellas cadenas laterales, que exhiben en cada caso menos átomos de oxígeno de éter que la diferencia entre el número promedio aritmético de átomos de oxígeno de éter por cadena lateral de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter del copolímero H y el número 10.
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
 5 R¹ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;
 X iguales o diferentes y representados por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o por una unidad no presente;
 R² iguales o diferentes y representados por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H sustituido en para, con la condición de que si X es una unidad no presente, R² está representado por OH;

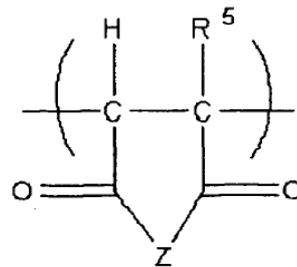
(Ib)



10

- con
 R³ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;
 n = 0, 1, 2, 3 o 4
 R⁴ iguales o diferentes y representados por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H presente sustituido en para;

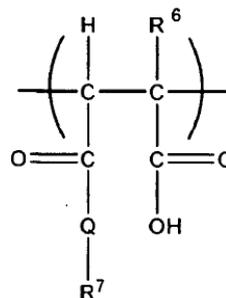
(Ic)



15

- con
 R⁵ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;
 Z iguales o diferentes y representados por O y/o NH;

(Id)



20

con

R⁶ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

Q iguales o diferentes y representados por NH y/o O;

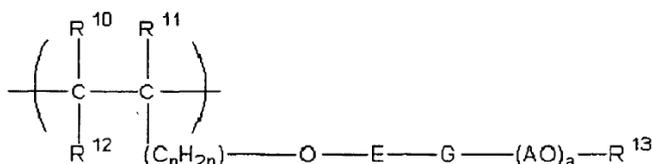
R⁷ iguales o diferentes y representados por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-

- 5 PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})e-O-(A'O)_α-R⁹ con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = C_xH_{2x} con x' = 2, 3, 4 o 5 y/o CH₂C(C₆H₅)H-, α = un número entero de 1 a 350 con R⁹ iguales o diferentes y representados por un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado.

- 10 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 por copolimerización de los monómeros ácidos ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y/o monoésteres del ácido maleico.

- 15 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

- 20 R¹⁰, R¹¹ así como R¹² en cada caso iguales o diferentes y representados independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

E iguales o diferentes y representados por un grupo alquileo C₁ - C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ presente sustituido en orto, meta o para y/o una unidad no presente;

- 25 G iguales o diferentes y 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;

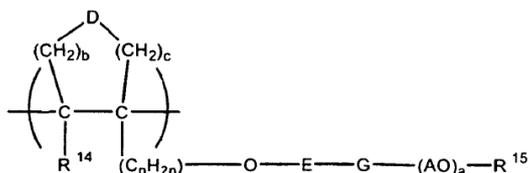
A iguales o diferentes y representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5, preferiblemente x = 2, y/o CH₂CH(C₆H₅);

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

a iguales o diferentes y representados por un número entero de 5 a 350, preferiblemente 10 - 200;

R¹³ iguales o diferentes y representados por H, un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃;

(IIb)



30

con

R¹⁴ iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

- 35 E iguales o diferentes y representados por un grupo alquileo C₁ - C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ presente sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

G iguales o diferentes y 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 también es una unidad no presente;

A iguales o diferentes y representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o CH₂CH(C₆H₅);

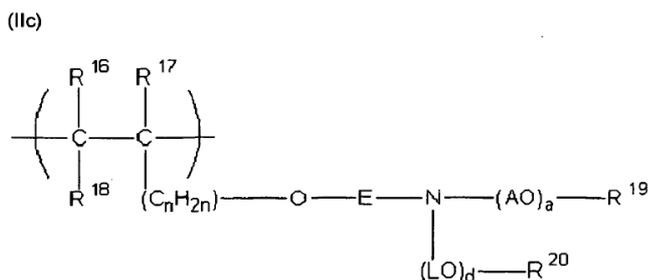
n iguales o diferentes y representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5

- 40 a iguales o diferentes y representados por un número entero de 5 a 350;

D iguales o diferentes y representados por una unidad no presente, NH y/o 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 sea NH y/o

O: b = 0, 1, 2 o 3, c = 0, 1, 2 o 3, donde b + c = 2 o 3;

R¹⁵ iguales o diferentes y representados por H, un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃;



con

- 5 R^{16} , R^{17} así como R^{18} 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 y representados por un grupo alqueno $C_1 - C_6$ 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 y representados por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;
 n iguales o diferentes y representados por $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;
 10 L iguales o diferentes y 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 y representados por un número entero de 5 a 350 ;
 d iguales o diferentes y representados por un número entero de 1 a 350 ;
 R^{19} iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado,
 R^{20} iguales o diferentes y representados por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ no ramificado.

15 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 por 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 oxialqueno de 6 a 300.

20 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.

25 11. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1, 2 o 4 a 10, **caracterizada porque** en cada caso por lo menos 45 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar de todas las unidades estructurales de los copolímeros H y K son generadas por copolimerización de monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter.

30 12. Agente dispersante que contiene por lo menos 30 % en peso de agua así como por lo menos 10 % en peso de la mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 11.

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

35 14. Método para la producción de una mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 11 o un agente dispersante según la reivindicación 12 o 13, **caracterizados porque** los copolímeros H y K son producidos en cada caso separadamente uno de otro en solución acuosa y a continuación se mezclan mutuamente los copolímeros producidos por separado o las soluciones acuosas producidas por separado.

40 15. Método según la reivindicación 14, **caracterizado porque** los monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter reaccionan en solución acuosa mediante polimerización por radicales libres empleando un sistema reductor 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 $6,5$.

45 16. Empleo de una mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 11 como agente dispersante para agentes ligantes hidráulicos y/o para agentes ligantes hidráulicos latentes.