

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 424**

51 Int. Cl.:

**C08F 293/00** (2006.01)

**C08L 53/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2003 E 03787789 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 1529070**

54 Título: **Utilización de copolímeros en bloque como dispersantes para suspensiones acuosas de sólidos**

30 Prioridad:

**14.08.2002 DE 10237286**

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

**09.02.2015**

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY  
GMBH (100.0%)  
DR.-ALBERT-FRANK-STRASSE 32  
83308 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:

**KRAUS, ALEXANDER;  
HÜBSCH, CHRISTIAN;  
ALBRECHT, GERHARD;  
GRASSL, HARALD;  
HARTL, ANGELIKA;  
SCHEUL, STEFANIE y  
KERN, ALFRED**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 528 424 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

Utilización de copolímeros en bloque como dispersantes para suspensiones acuosas de sólidos

5 La presente invención hace referencia a la utilización de copolímeros en bloque, los cuales fueron producidos a través de la polimerización de un compuesto de poli(óxido de alquileo) (A) con un compuesto de monómeros etilénicamente insaturado (B), para la dispersión y/o la licuefacción de suspensiones acuosas de sólidos a base de aglutinantes hidráulicos, como por ejemplo cemento, cal, yeso o anhidrita.

10 En las suspensiones acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas en forma de polvo, como aglutinantes hidráulicos (cemento, cal, yeso o anhidrita), harina de rocas, harina de silicato, tiza, arcillas, polvo en emulsión de porcelana, talco, pigmentos y hollín o polvo de plástico, con frecuencia se agregan aditivos en forma de dispersantes para mejorar su trabajabilidad, es decir su aptitud para ser modeladas, su fluidez, su capacidad de pulverización, su untabilidad o su capacidad de bombeo. Estos aditivos pueden romper aglomerados a través de la adsorción en las superficies de las partículas, dispersando las partículas formadas. Especialmente en el caso de dispersiones altamente concentradas esto conduce a una mejora considerable de la trabajabilidad.

15 En la producción de mezclas para la construcción que contienen aglutinantes hidráulicos, como cemento, cal o anhidrita, este efecto es particularmente provechoso, puesto que de otro modo, para lograr una consistencia trabajable se necesitaría esencialmente más agua que la que se necesita para el proceso subsiguiente de hidratación, o de endurecimiento. El agua que se evapora gradualmente después del endurecimiento deja cavidades que afectan negativamente de modo significativo la estabilidad y la resistencia de las construcciones.

20 Para reducir la parte de agua excedente, en el sentido de la hidratación, y/o para optimizar la trabajabilidad en el caso de una proporción predeterminada de agua/aglutinante, se utilizan aditivos que en general se denominan como agentes de reducción de agua o fluidificantes, donde en inglés se denominan como superplasticizer (superplastificantes).

25 Los fluidificantes utilizados con mayor frecuencia, tanto anteriormente como en la actualidad, son los productos de policondensación a base de ácidos naftalinsulfónicos o alquil-naftalinsulfónicos (véase la solicitud EP-A 214 412), así como resinas de melamina- formaldehído que contienen grupos de ácido sulfónico (véase la solicitud DE-PS 16 71 017).

30 No obstante, estos agentes fluidificantes presentan la desventaja de que su buen efecto de licuefacción - en especial en la construcción con hormigón - sólo se mantiene durante un período de tiempo relativamente corto, incluso en el caso de dosificaciones relativamente elevadas. Esta pérdida de la fluidez de las mezclas de hormigón se conoce también como "Slump-Loss" (pérdida de asentamiento). Dicha pérdida es problemática en particular cuando entre la producción del hormigón y su empotrado existen períodos de tiempo más prolongados, tal como sucede con frecuencia debido a trayectos de transporte y de acarreo prolongados.

35 Además, la liberación del formaldehído tóxico que se encuentra contenido, condicionado por la producción, puede conducir a que se produzcan cargas considerables relacionadas con la higiene laboral cuando la utilización tiene lugar en una zona interior (producción de elementos prefabricados de hormigón o secado de placas de cartón yeso), así como en la construcción de la industria minera o en la construcción de túneles.

40 Para evitar esas desventajas se desarrollaron también fluidificantes sin formaldehído a base de monoésteres de ácido maleico y estireno (véase la solicitud EP-A 306 449). Ciertamente, con esos aditivos puede garantizarse un rendimiento de dispersión elevado durante un período de tiempo suficiente (pérdida de asentamiento más reducida), pero esas propiedades positivas se pierden rápidamente al almacenar las preparaciones acuosas de esos fluidificantes. La estabilidad de almacenamiento reducida de esas soluciones de fluidificante puede atribuirse a la leve capacidad de hidrólisis de los monoésteres de ácido maleico .

45 Para evitar este problema se desarrollaron diferentes fluidificantes estables a la hidrólisis. Todos estos fluidificantes consisten en copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, así como sus sales) y poli(óxidos de alquileo) con un grupo terminal polimerizable (como por ejemplo metacrilatos, éter de alilo o éter de vinilo). La incorporación de esos monómeros de cadena larga en una cadena de polímeros produce polímeros con una estructura en forma de peine (véanse las solicitudes US 5,707,445, EP 1 110 981 A2, EP 1 142 847 A2).

50 Estos polímeros en forma de peine, junto con una elevada resistencia de almacenamiento, se caracterizan también por una efectividad marcadamente mejorada en comparación con fluidificantes a base de lignina, naftalina o condensado de melamina.

Según una teoría ampliamente aceptada, la eficacia de los fluidificantes se basa en dos efectos diferentes: Por una parte, los grupos ácidos cargados de forma negativa adsorben el fluidificante en la superficie de las partículas de cemento cargadas de forma positiva a través de iones de calcio. La capa doble electrostática así originada (potencial zeta) conduce a una repulsión electrostática entre las partículas. Sin embargo, las fuerzas de repulsión causadas por los potenciales zeta poseen sólo alcances reducidos (véase H. Uchikawa, Cement and Concrete Research 27 [1] 37-50 (1997)).

Además, la presencia física del fluidificante adsorbido impide también que las superficies de las partículas de cemento puedan entrar en contacto directo unas con otras. Este efecto estérico de repulsión se pronuncia de forma drástica a través de las cadenas laterales no adsorbidas de los polímeros en forma de peine antes mencionados (véase K.Yoshioka, J. Am Ceram. Soc. 80 [10] 2667-71 (1997)). Es evidente que el efecto de repulsión condicionado de forma estérica puede ser influenciado tanto por la longitud de las cadenas laterales, así como también por la cantidad de las cadenas laterales por cadena principal. Por otra parte, una densidad o longitud de las cadenas laterales demasiado elevadas impiden la adsorción en la superficie de las partículas de cemento. Para determinar el grado de adsorción de un fluidificante en las partículas de cemento, después de añadir el fluidificante para formar el agua de amasado, se calcula su contenido de material orgánico (análisis COT). Después de mezclar el cemento y de un tiempo de espera breve, la pasta de cemento se hace fluir mediante presión y el agua intersticial recolectada se analiza nuevamente mediante COT. La disminución del valor COT corresponde a la parte del fluidificante adsorbido. A través de estas mediciones pudo demostrarse que grandes partes del fluidificante no adsorben. Esto no es llamativo, puesto que las cadenas laterales no se extienden en la solución, sino que es probable que se presenten más bien a modo de ovillos. Debido a esto, los grupos carboxilato son protegidos espacialmente por las moléculas de cemento en la cercanía directa de las cadenas laterales, de manera que no pueden contribuir a la adsorción. Asimismo, la producción de los fluidificantes mediante la copolimerización de radicales de varios monómeros diferentes conduce a productos relativamente no uniformes en cuanto al peso molecular y a la densidad de las cadenas laterales. Esto no es llamativo, ya que una parte de esos fluidificantes no adsorbe en la superficie de las partículas de cemento, sino que permanece disuelta en el agua intersticial. En el caso de una cadena principal muy corta o de una densidad de las cadenas laterales demasiado elevada, por ejemplo puede ser insuficiente el número de grupos carboxilo accesibles para la superficie de las partículas de cemento. Por el contrario, las cadenas principales demasiado largas con una densidad reducida de las cadenas laterales pueden puentear partículas de cemento, favoreciendo así una floculación. Es probable que esas partes no adsorbidas no contribuyan a la capacidad de reducción de agua del fluidificante.

Del modo antes mencionado, los fluidificantes de polímeros para sistemas cementosos según el estado del arte actual consisten en copolímeros con una estructura a modo de peine, los cuales se producen mediante polimerización radical libre. Todos estos productos se caracterizan por una elevada falta de uniformidad con respecto a la cantidad de cadenas laterales por molécula del polímero y con respecto al peso molecular. Sin embargo, es sabido que para cada aplicación y para cada clase de cemento existe un peso molecular óptimo y una cantidad óptima de cadenas laterales por molécula de polímero. Todos los componentes de un producto que se desvían de este valor óptimo reducen por tanto la efectividad del producto, haciendo que sean necesarias dosificaciones mayores.

En las solicitudes US 5484851, EP 0979844, US 6248839, EP 0870781 se describe la utilización de copolímeros en bloque a base de óxidos de polialquileno como dispersantes.

Por tanto, es objeto de la presente invención proporcionar compuestos de polímeros que no presenten las desventajas mencionadas del estado del arte, donde debido a una mayor uniformidad del producto y a una proporción menor de componentes menos efectivos éstos presenten un efecto marcadamente mejorado como dispersantes, así como fluidificantes, para suspensiones acuosas de sólidos.

Este objeto se alcanzará a través de la utilización de copolímeros en bloque que son producidos a través de la polimerización de un compuesto de poli(óxido de alquileno) (A) con al menos un compuesto de monómeros etilénicamente insaturado (B).

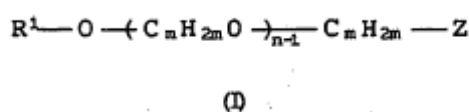
De manera sorprendente, los copolímeros en bloque, compuestos preferentemente por una cadena de poli(óxido de alquileno) con un bloque de adhesión injertado de forma terminal, en el caso de una misma dosificación muestran una capacidad de reducción de agua marcadamente mejorada en comparación con los fluidificantes convencionales a base de copolímeros en forma de peine. A través de la modificación del bloque de adhesión puede reducirse además también la pérdida de asentamiento (Slump-Loss), en comparación con los fluidificantes convencionales, lo cual tampoco era predecible.

Los copolímeros en bloque utilizados acorde a la invención se constituyen al menos de dos componentes de polímeros que presentan una composición química diferente, los cuales fueron producidos a través de la polimerización de un compuesto de poli(óxido de alquileno) (A) con un compuesto de monómeros etilénicamente insaturado (B).

Se consideran como especialmente preferentes los copolímeros en bloque de la estructura A'-B', es decir copolímeros en bloque que presentan precisamente un bloque A', formado por un compuesto de poli(óxido de alquileo) (A), y precisamente un bloque B', formado por uno o varios compuestos de monómeros etilénicamente insaturados (B).

- 5 La producción de los copolímeros en bloque se efectúa a través del injerto en el extremo sustituido con el componente Z del compuesto de poli(óxido de alquileo) (A), polimerizando el compuesto de monómeros (B) de forma radical, aniónica o catiónica. El componente Z asume de este modo la función de un iniciador de la polimerización. Se considera preferente aquí la polimerización de radicales, en particular las técnicas de polimerización controlada o de polimerización viviente por radicales, ya que éstas toleran una pluralidad de grupos funcionales y disolventes diferentes. Se considera como completamente preferente el método de polimerización de radicales por transferencia de átomo (Atom Transfer Radical Polymerisation), a continuación abreviado como ATRP.
- 10

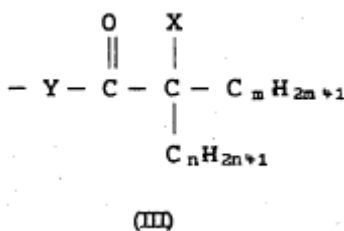
El compuesto de poli(óxido de alquileo) (A) utilizado de forma acorde a la invención corresponde a la fórmula general I



- 15 donde R<sup>1</sup> posee el siguiente significado: un átomo de hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de C, un radical cicloalifático con 5 a 12 átomos de C, o un radical arilo con 6 a 14 átomos de C, el cual eventualmente también puede ser sustituido. Para los índices aplica: m = 2 a 4, así como n = 1 a 250, donde m preferentemente puede adoptar los valores 2 ó 3, y n preferentemente valores de 5 a 250, y de forma aún más preferente valores de 20 a 135.

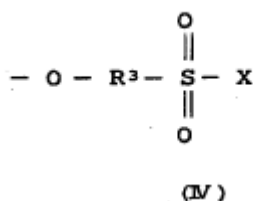
- 20 Se consideran como radicales cicloalquilo preferentes los radicales ciclopentilo o ciclohexilo y como radicales arilo preferentes se consideran los radicales fenilo o naftilo, los cuales en particular también pueden ser sustituidos por grupos hidroxilo, carboxilo o del ácido sulfónico.

Dentro del ámbito de la presente invención, el componente Z en la fórmula I puede poseer los siguientes significados: Z puede derivarse de los derivados de 2-halógeno-ácidos alquilcarboxílicos de la fórmula general III:



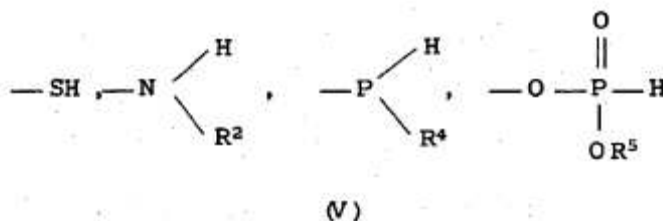
- 25 De este modo, X puede ser Cl, Br o I, m' puede ser 1 a 4 y n' puede ser 0, 1 ó 2, donde de manera preferente m' es igual a 1 y n' es igual a 0 ó a 1. Y puede representar O ó NR<sup>2</sup> y R<sup>2</sup> puede representar H, un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C o un radical arilo con 6 a 14 átomos de C, así como -C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>(O-C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)<sub>n-1</sub>OR<sup>1</sup>, donde R<sup>1</sup>, m y n poseen las representaciones antes indicadas. Se considera como especialmente preferente que R<sup>2</sup> sea igual a H, a CH<sub>3</sub> ó a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.
- 30

Además, Z puede derivarse de los derivados de halogenuro de arilsulfonilo según la fórmula IV:



En este caso X representa nuevamente Cl o Br, preferentemente Cl. R<sup>3</sup> puede representar un radical aromático con 6 a 14 átomos de C, preferentemente un radical fenilo o naftilo, el cual puede ser sustituido además por grupos halogenilo, hidroxilo, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, dialquil amino C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o carboxilo.

5 Dentro del marco de la presente invención, el componente Z puede representar finalmente también grupos de transferencia de cadenas en forma de tioles, aminas secundarias, fosfinas o derivados de los ácidos fosforosos según la fórmula general V



donde R<sup>4</sup> representa H, radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, radical cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, radical arilo C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> eventualmente sustituido por grupos hidroxilo, carboxilo o del ácido sulfónico o

10



y R<sup>5</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> o



15

y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, m y n poseen las representaciones antes indicadas. Se consideran como radicales alquilo preferentes el metilo o etilo, como radicales cicloalquilo preferentes el ciclopentilo o ciclohexilo y como radicales arilo preferentes el fenilo o naftilo.

La producción del compuesto de poli(óxido de alquileno) (A) tiene lugar haciendo reaccionar los halógeno-ácidos alquilcarboxílicos de la fórmula general I o los halogenuros de arilsulfonilo de la fórmula III con los derivados correspondientes de poli(óxido de alquileno) (como por ejemplo éter monoalquílico) según métodos conocidos, donde el compuesto de poli(óxido de alquileno) (A) puede considerarse como macroiniciador.

20

En el caso de que Z represente un grupo de transferencia de cadenas, el compuesto de poli(óxido de alquileno) (A) puede considerarse como transmisor de cadenas macromolecular, el cual dentro de una polimerización de radicales convencional se hace reaccionar con el componente de monómeros (B). En la ruta de síntesis que puede realizarse según los métodos conocidos, el componente Z representa un agrupamiento que se encuentra en condiciones de actuar como transmisor de cadenas dentro del marco de una polimerización de radicales. Debido a su elevada tasa de transferencia de cadenas los grupos tiol se consideran aquí como preferentes. La síntesis de los respectivos poli(óxidos de alquileno) funcionalizados corresponde al estado del arte general.

25

Para producir los copolímeros en bloque utilizados conforme a la invención, el compuesto de poli(óxido de alquileno) (A) se hace reaccionar al menos con un compuesto de monómeros etilénicamente insaturado (B), el cual conforma el bloque B. En el caso de los copolímeros en bloque utilizados conforme a la invención la denominación "bloque" indica que se trata de un componente de polímeros que posee una composición química diferente que el bloque A, el cual se deriva del compuesto de poli(óxido de alquileno) (A). El bloque B puede tratarse tanto de un homopolímero que se estructura sólo en base a una clase de monómeros, o también de un copolímero, compuesto por varias clases de monómeros. Si se utilizan varias clases de monómeros, éstos pueden polimerizarse según el estado del arte preferentemente mediante ATRP de forma estadística, a modo de bloques o a modo de bloques pero con zonas intermedias estadísticas. Es posible también una estructuración a modo de gradientes a lo largo de la cadena de polímeros.

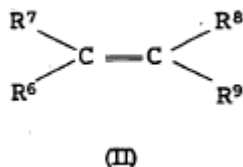
30

35

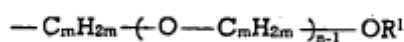
Asimismo, la ATRP permite también la estructuración de cadenas de polímeros ramificadas. Por lo tanto, los copolímeros en bloque utilizados de forma acorde con la invención pueden presentar un bloque B lineal o ramificado. De manera preferente, los copolímeros en bloque acordes a la invención poseen un bloque B lineal que se constituye en base a una clase de monómeros, un bloque lineal B que se compone de un copolímero constituido de forma estadística, o un bloque B ramificado que se compone de un copolímero constituido de forma estadística.

40

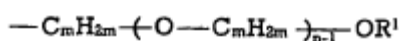
Como monómeros son adecuados los compuestos etilénicamente insaturados polimerizables (mediante radicales), en particular acrilatos, metacrilatos y derivados de estireno de la fórmula general (II):



- 5  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  pueden representar H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$  o sus sales,  $\text{COOR}^{10}$  o  $\text{CONR}^{10}\text{R}^{10}$ , donde como sales de ácido carboxílico se utilizan preferentemente sales alcalinas (sodio, potasio), sales alcalino-térreas (calcio) o sales de amonio, y  $\text{R}^{10}$  representa H, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{C}_{12}$ ,



- 10 así como  $\text{R}^1$ , m y n poseen las representaciones antes indicadas. En la fórmula II  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^9$  pueden representar  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ , de manera que los monómeros correspondientes se derivan del anhídrido de ácido maleico.  $\text{R}^8$  puede representar H,  $\text{CH}_3$  o  $\text{CH}_2-\text{COOR}^{10}$ , donde  $\text{R}^{10}$  posee la representación antes indicada.  $\text{R}^9$  puede representar  $\text{COOR}^{10}$ , un radical arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$  eventualmente sustituido o  $\text{OR}^{11}$ , donde  $\text{R}^{11}$  es igual a acetilo o



y  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^{10}$ , m y n poseen las representaciones antes indicadas.

- 15 Para los copolímeros en bloque producidos de forma acorde a la invención se utilizan preferentemente compuestos de monómeros en los cuales  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son iguales a H o  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^9$  de forma conjunta son iguales a  $\text{O}-\text{CO}-\text{O}$ ,  $\text{R}^8$  es igual a H,  $\text{CH}_3$  o  $\text{CH}_2-\text{COOR}^{10}$  y  $\text{R}^9$  representa  $\text{COOR}^{10}$  o un radical fenilo eventualmente sustituido con grupos hidroxilo, carboxilo o del ácido sulfónico. De manera preferente  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son iguales a H,  $\text{R}^8$  es igual a H,  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^9$  es igual a  $\text{COOR}^{10}$ , y de forma completamente preferente  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son iguales a H,  $\text{R}^8$  es igual a H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^9$  es igual a  $\text{COOH}$ , así como a sus sales, o  $\text{COOR}^{12}$ , así como  $\text{R}^{12}$  es igual a terc.-butilo o a hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ .

- 20 Además, según una forma de ejecución preferente, en el bloque B de los copolímeros en bloque utilizados conforme a la invención se introducen ramificaciones de forma dirigida, cuando de forma adicional con respecto a los compuestos de monómeros (B) en el bloque B se polimerizan también los así llamados inímeros. Como un inímero se entiende un compuesto que posee tanto un enlace doble etilénicamente insaturado polimerizable, como también un agrupamiento que puede actuar como iniciador en el sentido de la ATRP. Los inímeros especialmente adecuados se producen a través de la esterificación de monómeros hidroxifuncionalizados, como por ejemplo hidroxil etil metacrilato (HEMA), con iniciadores ATRP, como por ejemplo ácidos 2- halógeno-propiónicos o ácidos 2- halógeno-butíricos.

En la producción acorde a la invención también es posible utilizar inímeros producidos a través de la sulfocloración de estireno.

- 30 La producción de los copolímeros en bloque producidos según la invención - del modo antes descrito - se efectúa conforme a métodos conocidos, donde se consideran como preferentes la polimerización de radicales y en especial la ATRP.

- 35 De acuerdo con una forma de ejecución preferente, dependiendo del disolvente, la reacción tiene lugar dentro del rango de temperatura de 20 a 110 °C. En disolventes apróticos o en el caso de polimerizaciones en masa se aplican generalmente temperaturas de entre 50 y 110 °C, preferentemente de entre 60 y 90 °C. En disolventes próticos, en particular agua, la polimerización se realiza eventualmente ya a 20 °C.

Las relaciones de las cantidades del compuesto de poli(óxido de alqueno) (A) con respecto al compuesto de monómeros (B) pueden variar dentro de límites amplios, pero se ha comprobado como especialmente ventajoso regular la proporción en peso de (A) con respecto a (B) en 1 : 5 a 1 : 300, en particular en 1 : 15 a 1 : 80.

Tal como es conocido por el experto en el área de la ATRP, como catalizadores se utilizan halogenuros u óxidos de metales de transición de niveles de oxidación inferiores, los cuales son complejizados a través de ligandos (mayormente polidentados) y son solubilizados (al menos de forma parcial). Los más usados son el óxido, cloruro o bromuro de cobre I, el cloruro o el sulfato de hierro II, así como el cloruro o el bromuro de níquel II. Como ligandos se utilizan generalmente 2,2'-bipiridina (eventualmente también sustituida), la pentametil dietileno triamina (PMDETA), la tris(2-dimetil aminoetil)amina, la trifenilfosfina o bases de Schiff a partir de 2-piridina-aldehído y aminas primarias. Para complejizar las sales de cobre I se utilizan por lo general, en el caso de ligandos bidentados, dos moles equivalente o, en el caso de ligandos tri- o tetradentados un mol equivalente.

Si la producción de los copolímeros en bloque utilizados según la invención tiene lugar mediante la polimerización de radicales libres, puede entonces recurrirse a los azo-iniciadores o peroxo-iniciadores habituales.

Los copolímeros en bloque propuestos según la invención son excelentemente adecuados como fluidificantes o dispersantes para suspensiones acuosas de sólidos, donde los copolímeros en bloque se utilizan preferentemente en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, referido al peso de la suspensión de sólidos. La suspensión de sólidos puede contener partículas inorgánicas seleccionadas del grupo constituido por harina de rocas, harina de silicato, tiza, arcillas, polvo en emulsión de porcelana, talco, pigmentos y hollín o partículas orgánicas, como por ejemplo polvo de plástico. La utilización de los copolímeros en bloque sugeridos según la invención se considera para suspensiones de aglutinantes acuosas a base de cemento, cal, yeso o anhidrita. De este modo, los copolímeros en bloque, en el caso de la misma dosificación, muestran una capacidad mejorada de reducción de agua en comparación con los fluidificantes convencionales a base de copolímeros en forma de peine. Además, en la utilización de los copolímeros en bloque acorde a la invención puede determinarse también una pérdida de asentamiento (Slump-Loss) más reducida.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención de forma detallada.

### Ejemplos

#### A) Producción del compuesto de poli(óxido de alquileo) (A) (macro-iniciadores de la ATRP) según la fórmula I

Como método de producción se empleó la esterificación azeotrópica con ácidos carboxílicos.

Para ello, un matraz de dos bocas es provisto de un agitador, un separador de agua y un enfriador a reflujo. El matraz es llenado con 0,1 mol del monoalquil éter de poli(óxido de alquileo) correspondiente, con 0,5 mol de ácido bromoisobutírico, así como con ácido bromopropiónico, con 0,005 mol de ácido p-toluensulfónico y con 50 ml de tolueno. La mezcla de reacción es calentada a reflujo mediante agitación hasta que ya no se separe nada de agua.

A continuación se agregan 500 ml de metanol y se calienta a reflujo mediante agitación hasta que en la mezcla de reacción, mediante GC, HPLC o DC, ya no puedan observarse ácidos carboxílicos libres. El metanol excedente, junto con el éster de metilo formado del ácido bromoisobutírico, así como del ácido bromopropiónico, es separado mediante destilación. El residuo de la destilación se compone del macro-iniciador deseado de ATRP. Por lo general no se requieren más pasos de purificación.

Según esta fórmula se sintetizaron los siguientes macro-iniciadores de ATRP:

A partir de monometil éteres de polietilenglicol con los pesos moleculares medios

- a) 500 g/mol del éster de ácido bromoisobutírico correspondiente (1)
- b) 1100 g/mol del éster de ácido bromoisobutírico correspondiente (2)
- c) 2000 g/mol del éster de ácido bromopropiónico correspondiente (3)
- d) 5000 g/mol del éster de ácido bromopropiónico correspondiente (4)

#### B) Producción de diferentes copolímeros en bloque acordes a la invención según la ATRP

La polimerización de radicales por transferencia de átomo (Atom Transfer Radical Polymerisation) se efectuó en un matraz de tres bocas, el cual se encontraba provisto de un agitador impermeable a los gases, de un enfriador, de un conducto para nitrógeno y de una conexión de vacío. Como monómero se utilizó terc.-butilmetilacrilato, el cual previamente había sido liberado de inhibidores a través de filtración mediante un lecho de óxido básico de aluminio.

5 En primer lugar se deritió el respectivo macro-iniciador (1 a 4) y se colocó en el matraz junto con pentametil dietileno triamina (PMDETA) como formador de complejos, así como con el terc.-butil metacrilato (t-BMA). A continuación, el aparato y la mezcla de reacción fueron liberados de oxígeno mediante la aplicación repetida de vacío, seguida respectivamente por flujo de nitrógeno. Seguidamente se agregó cloruro de cobre I como catalizador y se liberó nuevamente de oxígeno. En la tabla 1 se muestran las cantidades de los materiales iniciales.

A continuación la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante dos horas mediante agitación hasta alcanzar 90 °C. Después de dos horas, la mezcla de reacción altamente viscosa fue enfriada y los rastros de monómeros que no reaccionaron fueron separados por destilación en vacío.

10 El copolímero en bloque acorde a la invención así obtenido fue disuelto en dioxano, fue mezclado con 5 g de ácido sulfúrico y fue agitado dos horas bajo reflujo. Al eliminar los isobutilos gaseosos se produce la disociación de los grupos terc.- butil éster, formándose grupos de ácido carboxílico. Después de finalizar la formación de gas el dioxano fue separado mediante destilación. El copolímero en bloque acorde a la invención así obtenido fue disuelto en una cantidad triple de agua, donde el valor de pH se reguló a 8 mediante una solución acuosa de NaOH. La determinación exacta del contenido de sustancia sólida de la solución se efectuó a través de la evaporación del agua en una balanza térmica a 130°C hasta alcanzar un peso constante.

15 Los pesos moleculares medios fueron calculados mediante GPC. Como fase móvil se empleó una mezcla de una solución acuosa al 5% en peso y 80 % en volumen de formiato de aluminio y 20 % en volumen de acetonitrilo. Como fases estacionarias se utilizaron columnas HEMA y la calibración en la detección RI se efectuó mediante diferentes estándares de polietilenglicol. Puesto que los polímeros sintetizados consisten en copolímeros, los pesos moleculares determinados mediante la calibración de polietilenglicol pueden diferir un poco de los valores reales.

20 En la tabla 1 se indican las estequiometrías de las respectivas cargas de polimerización, así como los pesos moleculares medios determinados mediante GPC y las polidispersidades.

Tabla 1: Copolímeros en bloque lineales

Nº de macro-iniciador	Macro-iniciador		t-BMA		CuCl		PMDETA		Nº de producto	M <sub>w</sub> n. hidrólisis	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> n. hidrólisis
	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]		[g/mol]	
1	0,046	30	0,25	35	0,046	4,51	0,046	8,1	1-1	1260	1,18
1	0,031	20	0,46	65	0,031	3,04	0,031	5,5	1-2	2150	1,29
1	0,015	10	0,46	65	0,015	1,47	0,015	2,6	1-3	3580	1,33
2	0,032	40	0,32	45	0,032	3,14	0,033	5,6	2-1	2470	1,32
2	0,024	30	0,49	70	0,024	2,35	0,024	4,2	2-2	4360	1,18
2	0,016	20	0,63	90	0,016	1,57	0,016	2,7	2-3	5100	1,20
3	0,021	45	0,21	30	0,021	2,06	0,021	3,7	3-1	4490	1,36
3	0,011	24	0,42	60	0,011	1,08	0,011	1,9	3-2	6300	1,24
3	0,0056	12	0,42	60	0,006	0,55	0,006	1	3-3	9280	1,09
4	0,0106	55	0,32	45	0,011	1,04	0,011	1,9	4-1	9160	1,27
4	0,0053	27	0,28	40	0,005	0,52	0,005	0,9	4-2	10660	1,23
4	0,0053	27	0,42	60	0,005	0,52	0,005	0,9	4-3	13530	1,29



Asimismo, también a través de la utilización de un inímero fue sintetizado un copolímero en bloques acorde a la invención con un bloque ramificado de polimetacrilato. El control de la reacción tuvo lugar del modo antes descrito, sólo que en este caso, de forma adicional con respecto al macro-iniciador (2), se añadió como inímero hidroxietilmetacrilato-éster de isobromo ácido butírico. El resto del procedimiento se realizó del modo antes descrito.

- 5 En la tabla 2 se indican las estequiometrías de las respectivas cargas de polimerización, así como los pesos moleculares medios determinados mediante GPC y las polidispersidades.

Tabla 2: Copolímeros en bloque con bloque ramificado de poli(ácido metacrílico)

Nº de macro-iniciador	Macro-iniciador		Inímero		t-BMA		CuCl		PMDETA		Nº de producto	M <sub>w</sub> n. hidrólisis		M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> n. hidrólisis
	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]		[mol]	[g]	
2	5	6,34	5	1,4	0,35	50	10	1	10	1,7	2-4	20750	1,29	
2	20	25	20	5,6	0,35	50	40	4	40	6,9	2-5	6000	1,27	

### C) Pruebas de la pasta de cemento para determinar la capacidad de reducción de agua

- 10 A través de la mezcla de los copolímeros en bloque acordes a la invención indicados más arriba para formar la pasta de cemento, la capacidad de reducción del agua fue controlada en comparación con el aditivo para hormigón Glenium®-27 que puede adquirirse en el comercio. El Glenium®-27 consiste en un polímero tipo peine estructurado de forma estática en base a ácido polimetacrílico con cadenas laterales de polietilenglicol. Las cadenas laterales poseen un peso molecular medio de aproximadamente 1100 g/mol.
- 15 Para evaluar la capacidad de reducción de agua, un cemento del tipo "32,5 NW-HS de Almendingen fue mezclado con agua en una proporción de w/z (agua/cemento) = 0,32 y el respectivo aditivo para hormigón (Glenium®-27, así como uno de los copolímeros en bloque acordes a la invención antes descritos) fue añadido en una dosificación del 0,2 % en peso de sustancia sólida / cemento (véase la tabla 3).
- 20 Para determinar el grado de mini-asentamiento (mini-slump) se utilizó un cono truncado (D/d/H = 40/20/60 mm). Con la ayuda de un pequeño embudo el cono truncado es llenado con la pasta aglutinante sin influir en la compactación, y la pasta que sobresale es retirada. Después de elevar el cono se determina la dimensión del flujo.

En la tabla 3 se muestran a modo de resumen los resultados de diferentes ensayos de extensión de la pasta de cemento.

Tabla 3: Resultados de ensayos de extensión de la pasta de cemento con 32,5 NW-HS de Almendingen

Denominación del aditivo para hormigón	Dosificación con respecto al cemento [% en peso]	W/Z (agua/cemento)	Medida de la expansión [cm]
sin	0	0,32	demasiado rígido
Glenium®-27	0,2	0,32	14,8
1-1	0,2	0,32	9,8
1-2	0,2	0,32	12,3
1-3	0,2	0,32	14,7
2-1	0,2	0,32	17,5
2-2	0,2	0,32	16,8
2-3	0,2	0,32	16,5

2-4	0,2	0,32	17,0
2-5	0,2	0,32	16,9
3-1	0,2	0,32	17,1
3-2	0,2	0,32	17,6
3-3	0,2	0,32	16,7
4-1	0,2	0,32	17,8
4-2	0,2	0,32	17,2
4-3	0,2	0,32	16,3

A excepción del polímero a base de (monometil éter de polietilenglicol con un peso molecular de 500 g/Mol) (1) todos los otros copolímeros en bloque acordes a la invención muestran un efecto de licuefacción generalmente mejorado en la pasta de cemento, en comparación con el Glenium®-27.

5 **D) Pruebas con mortero para determinar la capacidad de reducción de agua y el mantenimiento de la capacidad de flujo durante un período de 30 minutos**

La realización de la prueba se efectuó según (DIN EN 1015-3).

Como cemento se utilizó CEM II 42.5 R de Schelklingen.

Tabla 4: Resultados de los ensayos de extensión con mortero con CEM II 42.5 R de Schelklingen

Denominación del aditivo para hormigón	Dosificación [% en peso]	W/Z (agua/cemento) [kg / kg]	S/Z [kg / kg]	Medida de la expansión (cm)	
				4 minutos	30 minutos
Glenium®-27	0,2	0,47	2,7	24,2	24,3
2-1	0,2	0,45	2,7	24,0	22,9
2-2	0,2	0,45	2,7	25,2	24,3
2-3	0,2	0,45	2,7	24,7	24,0
1-2	0,2	0,45	2,7	22,8	21,8
2-4	0,2	0,45	2,7	26,7	24,4
2-5	0,2	0,45	2,7	27,8	25,7

10

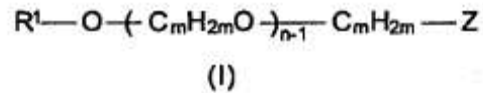
Los resultados muestran claramente que los copolímeros en bloque acordes a la invención utilizados, incluso en el caso de un contenido de agua reducido /w/z (agua/cemento) = 0,45), por lo general se licúan mejor que el Glenium®-27 en el caso de w/z (agua/cemento) = 0,47. El buen efecto de licuefacción se mantiene prácticamente invariable durante un período de al menos 30 minutos.

15

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de copolímeros en bloque, los cuales fueron producidos a través de la polimerización de un compuesto de poli(óxido de alquileo) (A) con al menos un compuesto de monómeros etilénicamente insaturado (B), para la dispersión y/o la licuefacción de suspensiones acuosas de sólidos, donde la suspensión de sólidos contiene aglutinantes hidráulicos a base de cemento, cal, yeso o anhidrita,

y donde los copolímeros en bloque fueron producidos a través de la reacción de un compuesto de poli(óxido de alquileo) (A) de la fórmula general (I)



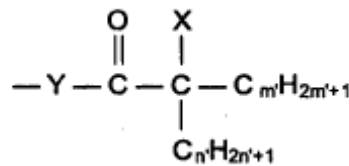
donde

10  $R^1$  = hidrógeno, un radical alquilo  $C_1-C_{20}$ , un radical cicloalquilo  $C_5-C_{12}$  cicloalifático, un radical arilo  $C_6-C_{14}$  eventualmente sustituido

$m = 2$  a  $4$

$n = 1$  a  $250$

$Z =$

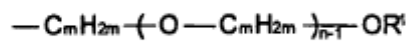


15

donde

$Y = O, NR^2$

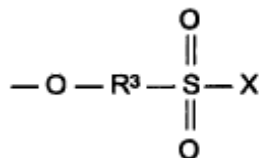
$R^2 = H, \text{ radical alquilo } C_1-C_{12}, \text{ radical arilo } C_6-C_{14} \text{ ó}$



20  $X = Cl, Br$

$m' = 1$  a  $4$

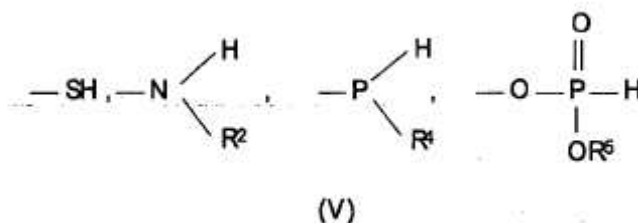
$n' = 0$  a  $2,$



donde

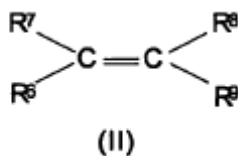
$R^3$  = radical arileno  $C_6-C_{14}$  eventualmente sustituido

X = Cl, Br



- 5 donde  $R^4$  = H, radical alquilo  $C_1-C_{12}$ , radical cicloalquilo  $C_5-C_8$ , radical arilo  $C_6-C_{14}$  eventualmente sustituido por grupos hidroxilo, carboxilo o sulfónicos o  $-C_mH_{2m}(O-C_mH_{2m})_{n-1}OR^1$  y  $R^5$  = alquilo  $C_1-C_{12}$ , arilo  $C_6-C_{14}$  o  $-C_mH_{2m}(OC_mH_{2m})_{n-1}OR^1$  y  $R^1, R^2, m$  y  $n$  poseen la representación antes indicada,

con un compuesto de monómeros etilénicamente insaturado (B) polimerizable por vía radicalaria de la fórmula general (II),



10

donde

$R^6$  y  $R^7$  = H,  $CH_3$ ,  $COOH$  o sus sales,  $COOR^{10}$ ,  $CONR^{10}R^{10}$

$R^6$  y  $R^9$  de forma conjunta pueden representar  $O-CO-O$

$R^8$  = H,  $CH_3$ ,  $-CH_2-COOR^{10}$

- 15  $R^9$  =  $COOR^{10}$ , un radical arilo  $C_6-C_{14}$  eventualmente sustituido u  $OR^{11}$

$R^{10}$  = H, alquilo  $C_1-C_{12}$ , hidroxialquilo  $C_1-C_{12}$ ,

$R^{11}$  = acetilo,

y

$R^1, m, n$  poseen las representaciones antes indicadas.

- 20 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque la reacción del compuesto de poli(óxido de alquileno) (A) con el componente de monómeros (B) fue realizada en forma de un polimerización de radicales.

3. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada porque la reacción se efectuó en forma de una polimerización de radicales por transferencia de átomo (Atom Transfer Radical Polymerisation - ATRP).

- 25 4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque los radicales arilo para  $R^1$  se encuentran sustituidos además por grupos hidroxilo, carboxilo o sulfónicos.

5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque en la fórmula (I)  $m$  representa 2 ó 3 y  $n$  representa 5 a 250.

6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque  $R^2$  representa hidrógeno o alquilo  $C_1-C_2$ .
7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque  $m'$  representa 1 y  $n'$  representa 0 ó 1.
8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el grupo arileno para  $R^3$  presenta además grupos halogenilo, hidroxilo, alcoxi  $C_1-C_{12}$ , dialquilamino  $C_1-C_{12}$  o carboxilo.
- 5 9. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque  $R^6$  y  $R^7$  representan H,  $R^6$  y  $R^9$  de forma conjunta representan O-CO-O,  $R^8$  representa H,  $CH_3$  o  $CH_2COOR^{10}$  y  $R^9$  representa  $COOH^{10}$ , o un radical fenilo eventualmente sustituido por grupos hidroxilo, carboxilo o sulfónicos.
10. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque  $R^8$  y  $R^7$  representan H,  $R^8$  representa H,  $CH_3$ , y  $R^9$  representa  $COOR^{10}$ .
- 10 11. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque  $R^6$  y  $R^7$  representan H,  $R^8$  representa H,  $CH_3$ , y  $R^9$  representa  $COOH$ , así como sus sales o  $COOR^{12}$ , así como  $R^{12}$  representa terc.-butilo o hidroxialquilo  $C_1-C_6$ .
12. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la reacción del compuesto de poli(óxido de alquileno) (A) y del compuesto de monómeros (B) fue realizada en presencia de un compuesto inímero.
- 15 13. Utilización según la reivindicación 12, caracterizada porque como compuestos inímeros se utilizaron aquellos que fueron producidos a través de la esterificación de monómeros hidroxifuncionalizados, como por ejemplo hidroxietil metacrilato (HEMA), con iniciadores ATRP, como por ejemplo ácidos halógeno-propiónicos.
14. Utilización según la reivindicación 12, caracterizada porque como compuesto inímero se utilizaron aquellos que fueron producidos a través de la sulfocloración de estireno.
- 20 15. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque la reacción tuvo lugar en un rango de temperatura de 20 a 110° C.
16. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque los copolímeros en bloque se utilizan en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, referido a la suspensión de sólidos.
- 25 17. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque la suspensión de sólidos contiene partículas inorgánicas seleccionadas del grupo constituido por harina de rocas, harina de silicato, tiza, arcillas, polvo en emulsión de porcelana, talco, pigmentos y hollín.
18. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque la suspensión de sólidos contiene partículas orgánicas, como por ejemplo polvo de plástico.