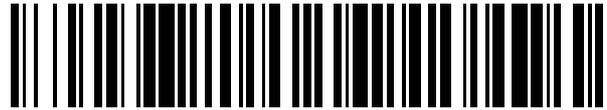


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 313**

51 Int. Cl.:

C08F 220/26 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01)
C08F 8/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2012 E 12714008 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2697274**

54 Título: **Copolímeros con agrupamientos gem-bisfosfonados**

30 Prioridad:

15.04.2011 FR 1153312

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.09.2015

73 Titular/es:

**CHRYSO (100.0%)
19 Place de la Résistance
92440 Issy-Les-Moulineaux, FR**

72 Inventor/es:

**CHOUGRANI, KAMEL y
LEISING, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 546 313 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

Copolímeros con agrupamientos gem-bisfosfonados

5 **[0001]** La presente invención se refiere a unos copolímeros con agrupamientos gem-bisfosfonados, un procedimiento para su preparación y su utilización a título de fluidificantes de suspensiones de partículas minerales, especialmente de las composiciones de cementos y de formulaciones de yeso.

[Estado de la técnica]

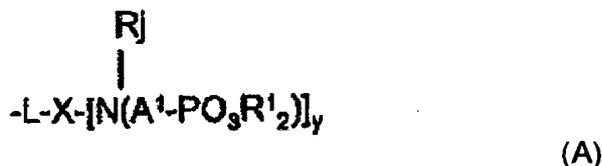
10

[0002] Generalmente, se añade a las composiciones de cemento unos adyuvantes que permiten mejorar sus propiedades. Entre las propiedades fundamentales de las composiciones de cemento están las propiedades reológicas y su evolución con el tiempo, unidas a la trabajabilidad.

15 **[0003]** Se utilizan en particular unos fluidificantes o plastificantes, los cuales tienen como efecto fluidificar las composiciones de cemento y permiten así reducir la cantidad de agua añadida, por lo que están igualmente designados como reductores de agua. La composición presenta entonces una densidad más elevada y resulta en un material que presenta una resistencia mecánica más importante.

20 **[0004]** Ciertos polímeros solubles, llamados superplastificantes, permiten reducir más la cantidad de agua. Se conocen especialmente unos superplastificantes del tipo de los ácidos policarboxílicos polialcoxilados (PCP).

[0005] El documento FR 2892420 describe unos superplastificantes con grupos fosfonados y polioxialquilados para la fluidificación de suspensiones de partículas minerales, en los cuales los grupos fosfonados son unos grupos amino-bisalquilenofosfónicos de fórmula (A) siguiente:



30 en la cual L representa un grupo de enlace a la cadena principal y X es un grupo alqueno u oxialqueno. Los monómeros fosfonados pueden ser obtenidos especialmente por difosfonación según las condiciones de la reacción de MOEDRITZER - IRANI, por reacción de una amina con formaldehído y ácido fosforoso.

35 **[0006]** Para acceder a estas estructuras, se propone también la modificación química de un polímero por post-injerto. Este procedimiento consta de dos etapas, a saber la copolimerización de un ácido carboxílico insaturado con un éster (met)acrílico polietoxilado seguida del injerto de un sintón alcohol o amina fosfonada o, como variante, la polimerización del ácido carboxílico instaurado, después una esterificación por unos compuestos polioxialquilados seguida del injerto de un sintón fosfonado.

[Problema técnico]

40

[0007] El objetivo de la invención es proponer nuevos copolímeros modificados útiles a título de adyuvantes para suspensiones de partículas minerales.

45 **[0008]** Otro objetivo es proponer un procedimiento de preparación de estos copolímeros sencillo y económico y, en particular, que no necesiten la utilización de formaldehído.

[0009] Otro objetivo es proponer unos adyuvantes para suspensiones de partículas minerales que presentan un poder reductor de agua importante, un buen mantenimiento de reología, una débil sensibilidad a los sulfatos alcalinos y a las arcillas y una buena robustez con respecto a diferentes cementos.

50

[Resumen de la invención]

[0010] Los objetivos mencionados anteriormente se logran según la invención por unos copolímeros que constan de unos agrupamientos gem-bisfosfónicos.

[0011] También, según la invención se propone un copolímero que comprende una cadena principal hidrocarbonada y unos grupos laterales, en el cual los grupos laterales comprenden unos grupos carboxílicos, unos grupos polioxilalquilados y unos grupos gem-bisfosfonados.

5

[0012] Según un segundo aspecto, la invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación de estos copolímeros que comprenden las etapas que consisten en:

- 10 (i) polimerizar un monómero que lleva un grupo carboxílico, eventualmente en presencia de un monómero que lleva un grupo polioxilalquilado; e
- (ii) injertar el polímero obtenido con un compuesto reactivo gem-bisfosfonado.

[0013] El copolímero gem-bisfosfonado obtenido de este modo se formula ventajosamente antes de la utilización, preferentemente en forma de solución, especialmente de solución acuosa. La formulación puede constar igualmente de los aditivos habituales en la materia.

15

[0014] Según otro aspecto, la invención tiene como objetivo por tanto un adyuvante para suspensiones de partículas minerales que comprenden el copolímero según la invención en forma de solución en un solvente apropiado o en forma seca, especialmente de polvo.

20

[0015] Por otro lado, la invención tiene como objetivo según otro aspecto la utilización del copolímero según la invención para la fluidificación de suspensiones de partículas minerales y/o para el mantenimiento de la trabajabilidad de conglomerantes hidráulicos. Tiene como objetivo igualmente la utilización del copolímero según la invención para reducir la sensibilidad de composiciones hidráulicas a las arcillas y sulfatos alcalinos.

25

[0016] Por último, según un último aspecto, la invención tiene como objetivo una composición de partículas minerales que comprenden el copolímero según la invención.

[Definiciones]

30

[0017] En el marco de la presente exposición, se entiende por el término «suspensión de partículas minerales» o «composición hidráulica» todo conglomerante con toma hidráulica, es decir especialmente aparte de los cementos tales como los cementos Portland, los cementos aluminosos, los morteros que comprenden además unos granulados finos, los hormigones comprenden además unos granulados gruesos o incluso los sulfatos de calcio anhidros o semihidratados. El término engloba igualmente las cargas minerales inertes tales como los sulfatos de calcio dihidratados así como el carbonato de calcio, la sílice, el hidróxido de titanio y los compuestos arcillosos.

35

[0018] Se entiende por el término «cadena hidrocarbonada» un grupo que consta de los átomos de carbono y de hidrógeno, alifático, saturado o insaturado, aromático, arilalquilo o alquilarilo, lineal o ramificado y, eventualmente, interrumpido y/o terminado por uno o varios heteroátomos tales como S, O, N, P.

40

[0019] Se entiende por el término «grupo gem-bisfosfonado» designar unos grupos que constan de dos grupos fosfonato unidos a un mismo átomo de carbono. Estos agrupamientos poseen por tanto un enlace P-C-P.

45

[0020] Se entiende por el término «grupo alquilo» un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico.

[0021] Se entiende de la misma forma por el término «grupo alquileo» un grupo alquileo lineal o cíclico.

[Descripción detallada de la invención]

50

[0022] Los copolímeros según la invención son unos copolímeros peines que constan de una cadena principal hidrocarbonada por una parte y unos grupos laterales por otra parte. Se caracterizan además por la presencia a título de grupos laterales de grupos carboxílicos, de los grupos polioxilalquilados y de los grupos gem-bisfosfonados.

55

[0023] La presencia simultánea de estos tres tipos de grupos confiere al copolímero las propiedades interesantes a título de adyuvante, especialmente de superplastificante, para unas suspensiones de partículas minerales.

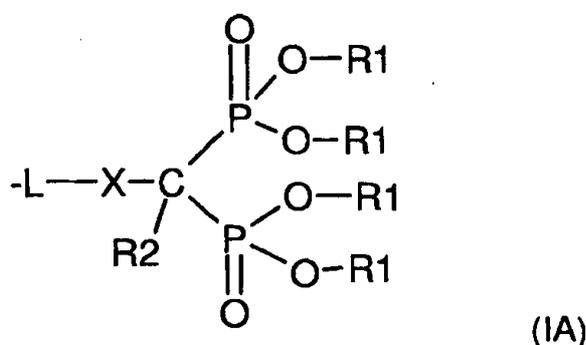
[Copolímeros]

[0024] En su definición más amplia, los copolímeros propuestos según la invención son unos polímeros de tipo PCP modificados que constan de unos grupos gem-bisfosfonados.

[0025] El polímero es de tipo peine, que consta de una cadena principal y de los grupos laterales. La cadena principal hidrocabonada no comprende preferentemente heteroátomos. Particularmente preferida es una cadena principal lineal.

[0026] Según la invención, el copolímero comprende por otro lado unos grupos laterales que constan de unos grupos carboxílicos y unos grupos polioxilalquilados y, además, unos grupos gem-bisfosfonados. De manera ventajosa, los grupos laterales polioxilalquilados están enlazados a la cadena principal por un enlace éster, éter o amida.

[0027] De manera preferida, los grupos gem-bisfosfonados responden a la fórmula (IA) que se muestra a continuación:



en la cual:

20 L representa un grupo de enlace a la cadena principal, en particular un enlace, un átomo de oxígeno, un grupo $-NR_4-$ (R_4 que puede ser hidrógeno o un grupo alquilo en C_1 a C_6) o un grupo alquileo, preferentemente, L es un átomo de oxígeno o un grupo $-NR_4-$;

X es un grupo espaciador, en particular un grupo alquileo en C_1 a C_{20} eventualmente sustituido o un encadenamiento de grupos de fórmula $-(QO)_n-$ en la cual Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, siendo n un número entero que varía de 1 a 500, preferentemente, X es un grupo alquileo en C_1 a C_6 ;

R1 es, independientemente unos de otros, un grupo monovalente, especialmente hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_6 o grupo de fórmula $-(QO)_nR_5$ en la cual Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, n es un número entero que varía de 1 a 500 y R_5 es hidrógeno o un alquilo en C_1 a C_3 o R1 es un catión, especialmente un catión alcalino, alcalino-térreo o amonio; y

R2 es un grupo monovalente, especialmente un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo o un grupo alquilo en C_1 a C_{10} , preferentemente, R2 es un grupo hidroxilo.

[0028] El agrupamiento L está con mayor frecuencia enlazado a un grupo carboxílico del copolímero y el átomo de oxígeno forma por consiguiente una función éster y los grupos aminas una función amida.

[0029] La proporción de los grupos gem-bisfosfonados respectivos en el copolímero según la invención puede variar ampliamente. En particular, los copolímeros comprenden del 0,1 al 60%, en particular del 1 al 40% y, muy especialmente, del 2 al 10% en número de grupos laterales gem-bisfosfonados.

[0030] El copolímero consta igualmente a título de grupos laterales de los grupos polioxilalquilados. Estos grupos polioxilalquilados pueden estar enlazados a la cadena principal directamente o por medio de grupos formados con las funciones carboxílicas presentes, especialmente por un enlace éster o amida.

[0031] Pueden estar integrados igualmente en los grupos gem-bisfosfonatos, especialmente de fórmula (I).

[0032] Los grupos polioxilalquilados pueden ser especialmente de fórmula (II) siguiente:

-R_e-Z-A (II)

en la cual:

- 5 R_e es un grupo alquileo en C₁ a C₁₂ o un grupo C=O o incluso ausente; y
Z es un átomo de oxígeno o un grupo N-R⁴, R⁴ que puede ser un hidrógeno o un grupo alquilo en C₁ a C₆; y
A es un grupo de fórmula -(QO)_n-R³ en la cual:

- 10 Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquilenos;
n es un número entero que varía de 1 a 500; y
R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo en C₁ a C₁₂,
preferentemente metilo.

- 15 **[0033]** El copolímero comprende en general del 0,001 al 80% en número, en particular del 10 al 50% en número de grupos polioxialquilados.

[0034] Según la invención, el copolímero consta por otro lado de los grupos carboxílicos. Preferentemente, los grupos carboxílicos responden a la fórmula (III) siguiente:

20 -C(O)-O-R_d (III)

en la cual:

- 25 R_d representa H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo en C₁ a C₁₂ o un catión alcalino, alcalino-térreo o amonio.

[0035] La proporción de los grupos carboxílicos en el copolímero puede variar de 0 al 90%, en particular del 40 al 80% en número de grupos carboxílicos.

- 30 **[0036]** Estos grupos carboxílicos pueden ser en forma de ácido no disociado. Con mayor frecuencia, estarán no obstante al menos parcialmente o totalmente neutralizados, esterificados o amidificados.

35 **[0037]** El copolímero según la invención presenta generalmente una masa molar media comprendida entre 1.000 y 220.000 (Mw), preferentemente entre 10.000 y 110.000 (Mw) tal como se determina por SEC (« size exclusion chromatography », cromatografía líquida por exclusión molecular) en equivalente de polioxietileno patrón.

[0038] El índice de polimolecularidad I_p está comprendido preferentemente entre 1 y 5, preferentemente entre 1,5 y 3.

40 **[Procedimiento de preparación de los copolímeros según la invención]**

[0039] Según un segundo aspecto, la invención propone un procedimiento de preparación del copolímero injertado por unos grupos gem-bisfosfonados descritos anteriormente.

- 45 **[0040]** Varios tipos de reacciones pueden ser apropiados para la preparación del copolímero según la invención.

[0041] Especialmente, se puede preparar por copolimerización de monómeros apropiados o por modificación de un polímero por injerto de grupos laterales. Este último procedimiento se llama también post-injerto.

- 50 **[0042]** Así, según un modo de realización, el copolímero descrito se prepara por copolimerización, en masa o en solución, en presencia de un catalizador apropiado, de monómeros susceptibles de polimerizar que llevan respectivamente los grupos buscados. Se puede polimerizar así una mezcla que comprende un monómero que lleva un grupo gem-bisfosfonato, un monómero que lleva un grupo carboxílico y, eventualmente, un monómero que lleva un grupo polioxialquilado.

55 **[0043]** Un monómero apropiado que lleva el grupo gem-bisfosfonato es especialmente un (met)acrilato o (met)acrilamida portador de una unidad gem-bisfosfonato, obtenida por ejemplo por reacción de un compuesto de fórmula (I) con el cloruro de (met)acrililo o el anhídrido (met)acrílico.

[0044] Un monómero que lleva un grupo polioxilalquilado apropiado es especialmente el (met)acrilato o (met)acriamida de metoxipolietileno glicol.

[0045] El monómero que lleva un grupo carboxílico puede ser en particular seleccionado entre los ácidos carboxílicos insaturados tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y sus derivados sustituidos o incluso un compuesto susceptible de generar unas funciones carboxílicas insaturadas in situ, como el anhídrido maleico.

[0046] El copolímero según la invención puede ser obtenido entonces por copolimerización de estos monómeros, especialmente por vía radicalar en las condiciones habituales en presencia de un cebador apropiado.

[0047] Según otro modo de realización, el polímero se prepara por un procedimiento denominado «post-injerto». En este procedimiento, un polímero que comprende una cadena hidrocarbonada y unos grupos laterales carboxílicos y, eventualmente, unos grupos laterales polialcoxilados se modifica por injerto de grupos gem-bisfosfonados.

[0048] El injerto se realiza preferentemente por reacción de los grupos carboxílicos con un compuesto gem-bisfosfonado que lleva una función reactiva, especialmente un grupo alcohol o amina, primario o secundario.

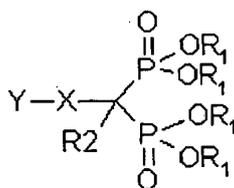
[0049] También, según un segundo aspecto, la invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación del copolímero descrito anteriormente que comprende las etapas que consisten en:

- i) polimerizar un monómero que lleva un grupo carboxílico, eventualmente en presencia de un monómero que lleva un grupo polioxilalquilado; e
- ii) injertar el polímero obtenido con un compuesto reactivo gem-bisfosfonado.

[0050] Como variante, se puede polimerizar el monómero carboxílico, después esterificar al grado deseado los grupos carboxílicos por unos compuestos polioxilalquilados, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente FR 2 776 285, antes de injertar el producto obtenido con un compuesto reactivo gem-bisfosfonado.

[0051] Preferentemente, el compuesto reactivo gem-bisfosfonado es un alcohol o una amina gem-bisfosfonado, siendo preferidas las aminas debido a su mejor reactividad a baja temperatura.

[0052] De manera ventajosa, el compuesto reactivo gem-bisfosfonado es de fórmula (I) siguiente:



(I)

en la cual:

Y es un grupo funcional susceptible de reaccionar con las funciones carboxílicas del polímero, especialmente un grupo hidroxilo, amina primaria o secundaria, isocianato o tiol;

X un grupo espaciador, en particular un grupo alquileo en C₁ a C₂₀ eventualmente sustituido o un encadenamiento de grupos de fórmula -(QO)_n- en la cual Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, preferentemente, X es un grupo alquileo en C₁ a C₆, siendo n un número entero que varía de 1 a 500;

R₁ es, independientemente unos de otros, un grupo monovalente, especialmente hidrógeno, un catión, especialmente un catión alcalino, alcalino-térreo o amonio o un agrupamiento alquilo de C₁ a C₆ y, preferentemente de C₁ a C₃; y

R₂ es un grupo monovalente, especialmente hidrógeno, hidroxilo o alquilo en C₁ a C₁₀, preferentemente, R₂ es un grupo hidroxilo.

[0053] El polímero que se va a injertar no constará necesariamente de los grupos polioxilalquilados siempre que el compuesto gem-bisfosfonado lo lleve.

5 **[0054]** La reacción de injerto puede ser realizada de manera ventajosa a temperatura superior a 120 °C, preferentemente entre 150 y 200 °C y, en particular, entre 170 y 180 °C. El agua formada por la reacción se elimina entonces de la mezcla de reacción por evaporación y el producto de reacción se recupera en forma de residuo seco.

[0055] Los grupos carboxílicos o fosfónicos presentes en el producto de reacción pueden ser a continuación totalmente o parcialmente neutralizados.

[El adyuvante]

10 **[0056]** Según un tercer aspecto, la invención propone un adyuvante para suspensiones de partículas minerales que comprenden el copolímero descrito.

15 **[0057]** A fin de facilitar la aplicación y la dosificación, el adyuvante se puede presentar en forma de solución en un solvente apropiado.

[0058] Preferentemente, el solvente apropiado comprende o está constituido por agua. En ciertos casos, la utilización de otro solvente, tal como un alcohol o un glicol se puede tener en cuenta en complemento o en alternativa, por ejemplo para facilitar la solubilización.

20 **[0059]** La concentración del adyuvante en polímero depende principalmente de la aplicación tenida en cuenta. Generalmente, el adyuvante comprende de 1 a 50, preferentemente del 10 al 30% en peso de polímero con respecto al peso total.

25 **[0060]** Como variante, el adyuvante se puede presentar igualmente en forma seca, especialmente en polvo.

[0061] La formulación del adyuvante puede comprender por otro lado otros aditivos habituales, tales como unos agentes antiespuma, unos aceleradores, unos retardadores, unos agentes hidrófugos, unos agentes sin aireación, otros dispersantes, unos incorporadores de aire o unos estabilizantes de agentes antiespuma.

30 **[Utilización de los copolímeros según la invención]**

[0062] Según un cuarto aspecto, la invención propone la utilización del adyuvante para la fluidificación de suspensiones de partículas minerales y para el mantenimiento de la trabajabilidad de conglomerantes hidráulicos.

35 **[0063]** A título de conglomerantes hidráulicos, se pueden mencionar en particular las composiciones de cemento y, especialmente, los hormigones, especialmente los hormigones prefabricados y los hormigones listos para su empleo. Estos hormigones pueden estar destinados especialmente a la construcción y a la ingeniería civil.

40 **[0064]** La cantidad de adyuvante que se va a añadir a la suspensión de partículas minerales depende por supuesto de las propiedades buscadas y de la aplicación contemplada. Se observa que para las composiciones preferidas de la invención, esta dosificación varía en cambio poco con la naturaleza del medio y, en particular, poco de la composición química de los cementos utilizados.

45 **[0065]** Generalmente, para una composición de cemento, una dosificación en adyuvante del 0,01 al 2%, preferentemente del 0,05 al 1% y, muy especialmente, del 0,1 al 0,5% en peso en polímero con respecto al peso del cemento es apropiada para la mayoría de las aplicaciones estándar.

50 **[0066]** A título indicativo, una dosificación eficaz de adyuvante para la preparación de una composición de hormigón listo para su empleo es del 0,7 al 1,5% de una formulación al 20% en peso de extracto seco con respecto al peso de cemento.

[0067] El mecanismo de acción de los polímeros descritos no es del todo comprendido, entendiéndose que el de los superplastificantes en los cementos no se ha aclarado aún completamente de manera general.

55 **[0068]** Se supone no obstante que el efecto fluidificante de los superplastificantes resulta principalmente de fuerzas de repulsión puestas en juego entre los copolímeros adsorbidos sobre la superficie de los granos.

[0069] La presencia conjugada, en los copolímeros con grupos gem-bisfosfonados según la invención, de largas

cadena polioxiálquiladas que hacen efecto de dispersión y de grupos fosfonato que tienen una fuerte capacidad de complejación y un poder de adsorción excepcional con respecto a cationes di o trivalentes tales como el calcio o el aluminio, se supone que es la razón para las propiedades particulares a título de adyuvante.

5 **[0070]** Por otro lado, se ha observado, de forma sorprendente, que los copolímeros gem-bisfosfonados según la invención presentan un excelente compromiso poder reductor de agua – mantenimiento de reología sobre un gran intervalo de concentración en cadenas polioxiálquiladas.

10 **[0071]** Se ha constatado además que los copolímeros según la invención presentan una débil sensibilidad a los sulfatos alcalinos presentes especialmente en los cementos.

15 **[0072]** En efecto, las pruebas realizadas han demostrado que la funcionalización de los PCP por unos sintones gem-bisfosfónicos permite perturbar la adsorción de los iones sulfato en la superficie de las partículas de cemento y, por tanto, favorecer la del copolímero funcionalizado y, de este modo, su acción dispersante.

20 **[0073]** Esta adsorción disminuye fuertemente en el caso de contenidos en iones sulfatos elevados a consecuencia de la competencia de adsorción, sobre la superficie de los granos de cemento, entre los iones sulfatos y el copolímero. Así, unos contenidos elevados en sulfatos solubles conducen generalmente a una débil reducción de agua, sin duda debida a una adsorción inicial más reducida del copolímero. No obstante, se observa con mayor frecuencia una mejor trabajabilidad de las composiciones, que se supone está unida a una mejor disponibilidad del copolímero en el líquido intersticial el cual permite prolongar el efecto dispersante.

25 **[0074]** Por otro lado, el copolímero según la invención presenta de manera ventajosa una débil sensibilidad a las arcillas con frecuencia presentes en las arenas y rellenos calcáreos constitutivos de suspensiones de partículas minerales.

30 **[0075]** En efecto, la presencia de arcillas en las composiciones hidráulicas afecta a la eficacia de los superplastificantes debido a su adsorción sobre la superficie de estas arcillas y de la intercalación de sus injertos polietoxilados en los espacios interfoliare de estas arcillas. La disminución del mantenimiento de fluidez requiere entonces aumentar la dosificación de adyuvante, lo que a su vez genera unos costes y puede conllevar más allá un deterioro de otras propiedades tales como la resistencia en compresión y la durabilidad del material y que puede conducir por otro lado a la aparición de fisuras.

35 **[0076]** Se supone que este efecto ventajoso está unido al hecho de que la presencia de agrupamientos gem-bisfosfónicos en los copolímeros según la invención aumenta su afinidad para la superficie de los granos de cemento a costa de la de las partículas de arcilla. Este fenómeno puede deberse al aporte de cargas aniónicas suplementarias, unido a la sustitución de un grupo carboxilato por 4 funciones fosfonato, que dificultan la aproximación hacia las arcillas y, por tanto, la adsorción en su superficie.

40 **[0077]** Los copolímeros injertados obtenidos como se ha descrito anteriormente son particularmente interesantes a título de plastificantes de suspensiones de partículas minerales, especialmente de composiciones de cemento y de formulaciones de yeso.

45 **[0078]** En efecto, presentan:

- un poder reductor de agua elevado,
- una insensibilidad a los sulfatos alcalinos de los cementos,
- una disminución de la sensibilidad a las arcillas presentes en las arenas,
- un poder muy bueno fluidificante de composiciones hidráulica con un muy buen mantenimiento de fluidez.

50

[Composiciones de partículas minerales]

[0079] Por último, según un último aspecto, la invención tiene como objetivo una composición de partículas minerales que comprenden el copolímero según la invención.

55

[0080] Las composiciones añadidas de este modo presentan una trabajabilidad prolongada con una reducida dosificación, incluido en presencia de contenidos en sulfatos alcalinos y/o en arcillas elevados. Son por ello interesantes para un amplio abanico de aplicaciones, en particular los hormigones listos para su empleo, los hormigones autocompactantes, los hormigones de alto o muy alto rendimiento (BHP y BTHP) o los hormigones de

prefabricación.

[0081] La invención se explicará mejor con respecto a unos ejemplos que se muestran a continuación, dados a título no limitativo.

5

EJEMPLOS

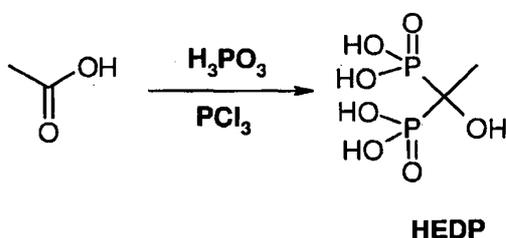
A. Preparación del sintón bis-fosfonado

10 EJEMPLO 1

Preparación de ácido 1-hidroxietileno-1,1-bisfosfónico (HEDP)

[0082]

15



[0083] En un matraz de tres bocas de 1.000 mL dotado de una agitación magnética, coronado por un refrigerante y una inertización de nitrógeno y colocado en un baño de aceite regulado termostáticamente y conectado a una bomba de vacío, se cargan 60 g (1 mol) de ácido acético, 123 g (1,5 moles) de ácido fosforoso y 500 mL de clorobenceno anhidro. La mezcla se lleva a una temperatura de 100 °C bajo agitación. Se observa la formación de una solución homogénea. Se introducen entonces en el medio lentamente 206 g (1,5 mol) de tricloruro de fósforo (PCl₃). La mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante tres horas más, después se deja enfriar a temperatura ambiente. El residuo sólido obtenido se lava con clorobenceno, después se disuelve en 500 mL de agua y se lleva a ebullición bajo reflujo durante 1 hora. Tras la refrigeración, la solución se trata con carbono activo y, después se filtra. El ácido en bruto precipita por adición de un exceso de metanol caliente y, tras la separación, el producto se recristaliza a partir de un litro de agua a 100 °C.

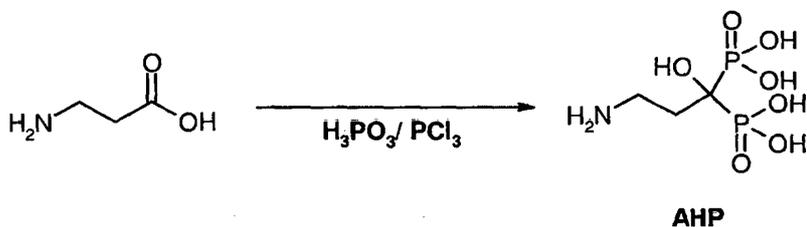
El rendimiento es del 87% en ácido 1-hidroxi etileno-1,1-bisfosfónico. El producto de reacción se ha caracterizado por RMN³¹P (CDCl₃), RMN¹H (CDCl₃) y RMN¹³C.

25
30

EJEMPLO 2

Preparación de ácido 1-hidroxi-3-aminopropileno-1,1-bisfosfónico (AHP)

35 [0084]



[0085] En un matraz de tres bocas de 1.000 mL dotado de una agitación magnética, coronado por un refrigerante y una inertización de nitrógeno y colocado en un baño de aceite regulado termostáticamente y conectado a una bomba de vacío, se cargan 91 g (1 mol) de ácido 3-aminopropiónico, 123 g (1,5 moles) de ácido fosforoso y 500 mL de clorobenceno anhidro. La mezcla se lleva a una temperatura de 100 °C bajo agitación. Se observa la formación de una solución homogénea. Se introducen entonces en el medio lentamente 206 g (1,5 mol) de tricloruro de fósforo (PCl₃). La mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante tres horas más, después se deja enfriar a temperatura ambiente. El residuo sólido obtenido se lava con clorobenceno, después se disuelve en 500 mL de agua y se lleva a

45

ebullición bajo reflujo durante 1 hora. Tras la refrigeración, la solución se trata con carbono activo y, después se filtra. El ácido en bruto precipita por adición de un exceso de metanol caliente y, tras la separación, el producto se recristaliza a partir de un litro de agua a 100 °C.

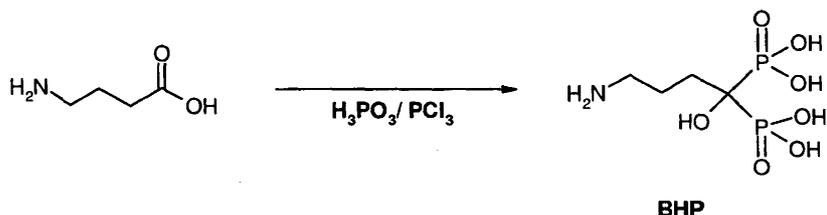
El rendimiento es del 82% en ácido 1-hidroxi-3-amino-propileno-1,1-bisfosfónico. El producto de reacción se ha caracterizado por RMN³¹P (CDCl₃), RMN¹H (CDCl₃) y RMN¹³C.

EJEMPLO 3

Preparación de ácido 1-hidroxi-4-amino-butileno-1,1-bisfosfónico (BHP)

10

[0086]



- 15 **[0087]** En un matraz de tres bocas de 1.000 mL dotado de una agitación magnética, coronado por un refrigerante y una inertización de nitrógeno y colocado en un baño de aceite regulado termostáticamente y conectado a una bomba de vacío, se cargan 105 g (1 mol) de ácido 4-aminobutírico, 123 g (1,5 moles) de ácido fosforoso y 500 mL de clorobenceno anhidro. La mezcla se lleva a una temperatura de 100 °C bajo agitación. Se observa la formación de una solución homogénea. Se introducen entonces en el medio lentamente 206 g (1,5 mol) de tricloruro de fósforo
- 20 (PCl₃). La mezcla de reacción se mantiene a 100 °C durante tres horas más, después se deja enfriar a temperatura ambiente. El residuo sólido obtenido se lava con clorobenceno, después se disuelve en 500 mL de agua y se lleva a ebullición bajo reflujo durante 1 hora. Tras la refrigeración, la solución se trata con carbono activo y, después se filtra. El ácido en bruto precipita por adición de un exceso de metanol caliente y, tras la separación, el producto se recristaliza a partir de un litro de agua a 100 °C.
- 25 El rendimiento es del 77% en ácido 1-hidroxi-4-amino-butileno-1,1-bisfosfónico. El producto de reacción se ha caracterizado por RMN³¹P (CDCl₃), RMN¹H (CDCl₃) y RMN¹³C.

B. Modificación de un polímero por injerto del sintón gem-bisfosfonado

- 30 **[0088]** Tras la obtención de un copolímero referencia no funcionalizado fósforo (ejemplo 4) se presentan las pruebas de injerto del sintón fosfonado realizadas con el HEDP a fin de determinar las mejores condiciones operacionales (ejemplos 5A-5C). Estas condiciones de injerto se utilizan a continuación para injertar unos sintones HEDP, AHP y BHP en diferentes índices (ejemplos 6A-6C, 7A-7C et 8A-8C).

EJEMPLO 4

Preparación de un copolímero policarboxílico polialcoxilado referencia

- 40 **[0089]** En un matraz de dos bocas de 500 mL dotado de una agitación magnética, coronado por un refrigerante y una inertización de nitrógeno y colocado en un baño de aceite regulado termostáticamente, se cargan 73,57 g (323,4 milimoles) de ácido polimetacrílico (TP 941, comercializado por la Sociedad COATEX, índice de acidez 181,1 mg KOH/g), después se introducen 0,48 g (5,95 milimoles) de sosa (solución acuosa de NaOH al 50% en peso). Se procede entonces al cargamento de 34,35 g (46 milimoles) de metoxipolietilenoglicol (MPEG) de masa molar 750 g/mol, después de 91,60 g (46 milimoles) de metoxipolietilenoglicol (MPEG) de masa molar 2.000 g/mol y se lleva la
- 45 temperatura del medio de reacción a 175 °C. Cuando la temperatura del medio de reacción alcanza 100 °C, se coloca el reactor en vacío parcial (<20 mbar).

- [0090]** Se toma como T0, tiempo de inicio de reacción, el momento en que el medio de reacción se vuelve homogéneo. Se deja que la reacción de esterificación prosiga durante 7 h a 175 °C antes de dejar el medio de
- 50 reacción volver a temperatura ambiente.

- [0091]** Se obtiene una base anhidra que presenta una masa de copolímero peine de 147,5 g o el 73,8% con

respecto a la mezcla de reacción inicial.

EJEMPLOS 5A – 5C

5 Optimización de las condiciones de injerto del sintón fosfonado

[0092] A fin de evaluar el efecto de las condiciones de reacción sobre el injerto del ácido policarboxílico, se ha repetido el ejemplo 4 variando el momento de introducción del reactivo gem-bisfosfonado, **HEDP**, preparado en los ejemplos precedentes.

10

[0093] En el ejemplo 4, la reacción se realiza sin adición de sintón gem-bisfosfonado a fin de servir de referencia. En los ejemplos 5A, el sintón gem-bisfosfonado (**HEDP**) se añade al inicio de la reacción, cuando el medio de reacción se vuelve homogéneo (T0) y 4 horas después de ese momento, respectivamente.

Las mezclas de reacción procedentes de estas reacciones se analizan en términos de índice de acidez y de contenido de MPEG residual por GPC según el protocolo siguiente.

15

[0094] Se inyectan en un primer tiempo unos estándares de MPEG con unas concentraciones crecientes, después se determinan las áreas correspondientes. La medida del área del pico de MPEG de la muestra que se va a analizar permite acceder al índice de MPEG residual. Las inyecciones se realizan a 40 °C, las columnas utilizadas son

20 Aquagel Guard OH 8µm (comercializado por Agilent Technologies) dispuestas en serie con 2 columnas Aquagel OH30 (igualmente comercializado por Agilent Technologies).

Tabla 1: condiciones de las reacciones según los ejemplos 5A-5C

EJEMPLO	Mezcla de reacción	HEDP		Índice de acidez la	Poliox residual
		Cantidad [% molar]	Introducido		
4 (EPB 662054)	Ácido metacrílico MPEG	-	N/A	20,384	3,87%
5A (EPB 662055)	Ácido metacrílico MPEG	4	al comienzo	36,741	29,84%
5B (EPB 662056)	Ácido metacrílico MPEG	4	a T0	33,424	27,88%
5C (EPB 662058)	Ácido metacrílico MPEG	4	a T0+4h	33,769	3,83%

25

[0095] Los resultados se resumen en la tabla 1 anterior.

[0096] Se constata que la introducción simultánea del sintón gem-bisfosfonado con los compuestos polialcoxilados perturba la reacción de esterificación.

30

[0097] Una introducción diferida en el medio de reacción en cambio, por ejemplo al cabo de 4 horas de reacción, permite encontrar un índice de injerto de los MPEG equivalente al de la reacción de referencia sin sintón fosfonado.

[0098] Son estas condiciones operacionales las que se han seleccionado para el resto del estudio.

35

EJEMPLO 6A-6C

Preparación de copolímeros de tipo PCP injertados de HEDP

40 **[0099]** En un matraz de dos bocas de 500 mL dotado de una agitación magnética, coronado por un refrigerante y una inertización de nitrógeno y colocado en un baño de aceite regulado termostáticamente, se cargan 73,57 g (323,4 milimoles) de ácido polimetacrílico (TP 941, comercializado por la Sociedad COATEX, índice de acidez 181,1 mg KOH/g), después se introducen 0,48 g (5,95 milimoles) de sosa (solución acuosa de NaOH al 50% en peso). Se procede entonces al cargamento de 34,35 g (46 milimoles) de metoxipolietilenoglicol (MPEG) de masa molar 750

45 g/mol, después de 91,60 g (46 milimoles) de metoxipolietilenoglicol (MPEG) de masa molar 2.000 g/mol y se lleva la temperatura del medio de reacción a 175 °C. Cuando la temperatura del medio de reacción alcanza 100 °C, se coloca el reactor en vacío parcial (<20 mbar).

[0100] Se toma como T0, tiempo de inicio de reacción, el momento en que el medio de reacción se vuelve homogéneo. Tras 4 h de cocción a 175 °C, se introducen muy lentamente 4,11 g de sintón bis-fosfonado según el ejemplo 1 y se deja que la reacción de esterificación prosiga aún durante 3 h a 175 °C antes de dejar el medio de reacción volver a temperatura ambiente.

[0101] Se obtiene una base anhidra que presenta una masa de copolímero injertado de 143,3 g o el 71,7% con respecto a la mezcla de reacción inicial.

10 **[0102]** La solución de copolímero portador de funciones carboxílicas, de injertos poliéteres y de unidades gem-bisfosfónicas obtenida se formula a continuación por adición del 0,5% en peso de amina oleica con 2 moles de óxido de etileno (comercializada bajo la denominación NORAMOX O₂ por CECA) y del 1,2% en peso de tributilfosfato (antiespuma).

15 **[0103]** Por último, el producto se diluye con agua para obtener un extracto seco del 20% y se neutraliza con hidróxido de sodio con pH 7.

[0104] El dispersante preparado de este modo está listo para su empleo.

20 EJEMPLO 7A-C

Preparación de copolímeros de tipo PCP injertados de AHP

[0105] Se repite el ejemplo 6 pero reemplazando no obstante el sintón gem-bisfosfónico HEDP por la cantidad de sintón gem-bisfosfónico AHP preparado en el ejemplo 2 indicada en la tabla 2 a continuación.

[0106] Se obtiene una base anhidra que presenta una masa de copolímero injertado de 144,5 g o el 72,6% con respecto a la mezcla de reacción inicial.

30 **[0107]** La solución de copolímero portador de funciones carboxílicas, de injertos poliéteres y de unidades gem-bisfosfónicas obtenida se formula a continuación por adición del 0,5% en peso de amina oleica con 2 moles de óxido de etileno (comercializada bajo la denominación NORAMOX O₂ por CECA) y del 1,2% en peso de tributilfosfato (antiespuma).

35 **[0108]** Por último, el producto se diluye con agua para obtener un extracto seco del 20% y se neutraliza con hidróxido de sodio con pH 7.

[0109] El dispersante preparado de este modo está preparado para su empleo.

40 Tabla 2: reactivos para la preparación de los copolímeros de los ejemplos 6 - 9

EJ.	Copolímero de tipo PCP	Sintón gem-bisfosfónico		
		Tipo	Proporción [% molar]	Masa [g]
6A	EPB 762.013	HEDP	2	145,5
6B	EPB 762.014	HEDP	4	143,3
6C	EPB 762.015	HEDP	6	141,1
7A	EPB 762.022	AHP	2	146,1
7B	EPB 762.023	AHP	4	144,5
7C	EPB 762.024	AHP	6	142,9
8A	EPB 762.034	BHP	2	146,1
8B	EPB 762.035	BHP	4	144,6
8C	EPB 762.036	BHP	6	142,9
9A	EPB 762.013 + EPB 709028	HEDP	2	ND
9B	EPB 762.014 + + EPB 709028	HEDP	4	ND
9C	EPB 762.015 + + EPB 709028	HEDP	6	ND

EJEMPLO 8A-C

Preparación de copolímeros de tipo PCP injertados de BHP

[0110] Se repite el ejemplo 6 pero reemplazando no obstante el sintón gem-bisfosfónico HEDP por la cantidad de sintón gem-bisfosfónico BHP preparado en el ejemplo 3 indicada en la tabla 2 anterior.

5

[0111] Se obtiene una base anhidra que presenta una masa de copolímero injertado de 144,5 g o el 72,73% con respecto a la mezcla de reacción inicial.

[0112] La solución de copolímero portador de funciones carboxílicas, de injertos poliéteres y de unidades gem-bisfosfónicas obtenida se formula a continuación por adición del 0,5% en peso de amina oleica con 2 moles de óxido de etileno (comercializada bajo la denominación NORAMOX O₂ por CECA) y del 1,2% en peso de tributilfosfato (antiespuma).

[0113] Por último, el producto se diluye con agua para obtener un extracto seco del 20% y se neutraliza con hidróxido de sodio con pH 7.

15

[0114] El dispersante preparado de este modo está listo para ser utilizado.

EJEMPLO 9A-C

20

Preparación de copolímero de tipo PCP injertado de HEDP

[0115] Se repite el ejemplo 6 pero añadiendo no obstante en el copolímero final una proporción de copolímero de tipo EPB 729.028 obtenido en las condiciones operacionales del ejemplo 4 pero conteniendo únicamente unas funciones carboxílicas y del metoxipolietilenglicol de masa molar 2.000 g/mol.

25

[0116] La solución de la mezcla de copolímeros portadores de funciones carboxílicas, de injertos poliéteres y de unidades gem-bisfosfónicas obtenida se formula a continuación por adición del 0,5% en peso de amina oleica con 2 moles de óxido de etileno (comercializada bajo la denominación NORAMOX O₂ por CECA) y del 1,2% en peso de tributilfosfato (antiespuma).

30

[0117] Por último, el producto se diluye con agua para obtener un extracto seco del 20% y se neutraliza con hidróxido de sodio con pH 7.

[0118] El dispersante preparado de este modo está listo para su utilización.

35

C. Evaluación de las propiedades de aplicación

1. Poder reductor de agua

40

[0119] A fin de evaluar el poder reductor de agua de los copolímeros según la invención, unos morteros se han formulado añadiendo los copolímeros preparados en los ejemplos de 6 a 9 a título de plastificante.

[0120] La composición del mortero preparado se detalla en la tabla 3 a continuación. El copolímero no injertado (ejemplo 4 EPB 662054 y mezcla EPB 762.014 + EPB 729.028, respectivamente) sirve de referencia (REF).

45

[0121] El mortero se prepara según el procedimiento siguiente:

Se ha introducido en el bol de una malaxadora PERRIER las dos arenas, normalizado y FULCHIRON. Tras el malaxado de las arenas durante 30 segundos a una velocidad de aproximadamente 140 tr/mn, se añade, en el espacio de 15 segundos, agua de pre-humectación que representa 1/3 del agua total que se va a introducir. La mezcla se prosigue durante 15 segundos antes de dejar reposar la masa durante 4 minutos. A continuación se introduce el cemento y el relleno calcáreo (origen ERBRAY suministrado por la Sociedad MEAC), después se prosigue la mezcla durante 1 minuto antes de añadir el resto del agua de amasado así como la totalidad del adyuvante en el espacio de 30 segundos. La malaxadora se detiene a continuación unos instantes para raspar los bordes del bol de malaxado a fin de tener una masa muy homogénea, después se prosigue la mezcla durante 1 minuto más a velocidad rápida de 280 t/mn.

50

55

Tabla 3: composición del mortero utilizado para evaluar la trabajabilidad

Componente	Masa [g]
CEMI (cemento Le Havre 01/10)	624,9
Relleno ERBLAY	412,1
Arena AFNOR	1.350
Arena FULCHIRON	587,7
Agua total	375,1

[0122] La trabajabilidad de los morteros formulados con los copolímeros según la invención se ha evaluado por 5 medición del diámetro de esparcimiento (slump flow) según el procedimiento descrito a continuación.

[0123] Se rellena un molde sin fondo de forma troncocónica, de reproducción a escala 0,5 del cono de Abrams – véase la norma NF 18-451, 1981); para efectuar el esparcimiento, se levanta el cono perpendicularmente a la placa haciendo un cuarto de vuelta. El esparcimiento se mide a 5, 30, 60 y 90 minutos según 2 diámetros a 90° con una 10 cinta métrica. El resultado de la medición de esparcimiento es la media de los 2 valores a +/- 1 mm. Las pruebas se realizan a 20 °C.

[0124] La dosificación del copolímero injertado se determina de manera que se logre un esparcimiento objetivo comprendido entre 310 y 330 mm. Salvo indicación contraria, la dosificación se expresa en % en peso con respecto 15 al peso del conglomerante total (relleno + cemento)).

[0125] Los resultados obtenidos para los morteros formulados con los copolímeros injertados HEDP del ejemplo 6 se reúnen en la tabla 4 a continuación.

20 [0126] Con el examen de los resultados, se constata que el injerto del 2 o el 4% de HEDP permite reducir casi la dosificación (pasaje de 0,60% a 0,35%) para un esparcimiento inicial equivalente.

Tabla 4: esparcimiento de un mortero adyuvantado con copolímeros del ejemplo 6

EJ.	Injerto [% molar]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [min]					Pérdida de fluidez [%]
			5	30	60	90	120	
REF	-	0,5	335	325	300	280	245	26,87
REF	4% HEDP sin injerto	0,5	315	310	290	270	245	22,22
6A	2% HEDP	0,35	320	245	190	165	125	60,94
6B	4% HEDP	0,35	340	275	220	195	155	54,41
6C	6% HEDP	0,35	340	225	195	155	125	63,24

25 [0127] Se verifica por otro lado que la simple adición a la formulación testigo del 4% de HEDP, (EPB 760.020) que no es injertado entonces al copolímero no permite modificar el poder reductor de agua del copolímero injertado testigo.

30 [0128] La mejora del poder reductor de agua de los copolímeros injertados bis-fosfónicos se puede explicar por una afinidad mayor para la superficie de los granos de cemento.

[0129] Los resultados obtenidos para los morteros formulados con los copolímeros injertados AHP preparados en el ejemplo 7 como se ha descrito anteriormente se reúnen en la tabla 5 a continuación.

35

Tabla 5: esparcimiento de un mortero adyuvantado con copolímeros del ejemplo 7

EJ.	Injerto [% molar]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [min]					Pérdida de fluidez [%]
			5	30	60	90	120	
REF	-	0,5	335	335	290	270	245	26,87
REF	-	0,5	340	340	320	310	280	17,65
7A	2% AHP	0,35	335	245	215	170	155	53,73
7B	4% AHP	0,35	320	225	175	140	120	62,50
7C	6% AHP	0,35	340	235	200	170	140	58,82

[0130] Se constata que el injerto del 2, 4 ó 6% de AHP permite reducir igualmente la dosificación de superplastificante (pasaje de 0,50% a 0,35%) para un esparcimiento inicial equivalente.

[0131] Los resultados obtenidos para los morteros formulados con los copolímeros injertados BHP preparados en el ejemplo 8 como se han descrito anteriormente se reúnen en la tabla 6 a continuación.

Tabla 6: esparcimiento de un mortero adyuvantado con copolímeros del ejemplo 8

EJ.	Injerto [% molar]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [min]					Pérdida de fluidez [%]
			5	30	60	90	120	
REF	-	0,5	330	330	315	260	245	25,76
REF	-	0,4	330	330	270	225	175	46,97
8A	2% BHP	0,4	330	270	245	190	160	51,52
8B	4% BHP	0,4	340	290	265	200	165	51,47
8C	6% BHP	0,35	320	200	160	125	120	62,50

10 **[0132]** Los resultados obtenidos muestran que el injerto del 2 o el 4% de BHP permite también reducir la dosificación (pasaje de 0,5% a 0,4%) para un elemento inicial equivalente.

[0133] Los resultados presentados anteriormente permiten concluir que la introducción de unidades bis-fosónicas en una estructura PCP modifica el poder reductor de agua de los copolímeros.

15

[0134] Sin desear estar vinculado por una teoría cualquiera, esta observación se puede explicar por una afinidad incrementada de los copolímeros injertados para la superficie de las partículas de cemento.

2. Mejora del poder reductor de agua con mantenimiento de fluidez

20

[0135] Por otro lado, se ha observado de forma sorprendente que estos copolímeros con grupos gem-bisfosfonatos permiten mejorar significativamente el poder reductor de agua sin deterioro del mantenimiento de reología en un amplio intervalo de concentración en cadenas polioxialquiladas en el copolímero, expresado por el índice de éster en la tabla 8.

25

Tabla 7: composición del mortero utilizado para evaluar la trabajabilidad

Composición mortero	Lote	Amasado [g]
CEM I 52,5 R SPLC	19/05/2010	800
Relleno DURCAL 10	ND	120
Arena AFNOR	ND	1.350
AGUA Total	ND	300

Tabla 8: esparcimiento de un mortero adyuvantado con copolímeros del ejemplo 9

30

SPLC 52,5 R	Dosificación comercial [%]	Dosificación seca [%]	Esparcimiento [mm]			Índice MPEG 2000	Índice HEDP	Índice de éster global
			5	3	60			
EPB 819019	1,20	0,30	315	315	310	25	0	25
EPB 819012	1,00	0,25	310	320	310	25	4	29
EPB 819027	0,85	0,21	300	295	295	25	8	33
EPB 819035	0,50	0,13	305	275	290	25	12	37
EPB 819036	0,50	0,13	290	275	285	25	16	41

[0136] Se constata con la lectura de la tabla 8 anterior que la utilización de un aditivo que consta de un copolímero policarboxílico polialcoxilado injertado por 4% y 8% de HEDP en una formulación de cemento permite una reducción

de la dosificación en superplastificante con un mantenimiento de fluidez a lo largo del tiempo.

2. Sensibilidad a los sulfatos alcalinos

5 **[0137]** A fin de evaluar el impacto de la presencia de sulfatos alcalinos sobre la eficacia de los copolímeros según la invención a título de superplastificante, se ha procedido a unas pruebas con unos morteros con contenido en sulfatos variable.

10 **[0138]** El contenido en sulfatos alcalinos de los morteros se ha modificado por adición de sulfato de potasio en polvo al cemento (0,3 y 0,6% en peso con respecto al peso del cemento en seco/seco). El mortero se ha preparado a continuación según la formulación indicada en la tabla 9 a continuación, añadiendo al agua de amasado la dosificación indicada de copolímero de referencia.

15 **[0139]** El esparcimiento de estos morteros se ha evaluado como se ha descrito anteriormente.

Tabla 9: composición del mortero utilizado para evaluar la sensibilidad a los sulfatos

Componente	Masa [g]
CEM I (cemento Le Havre 01/10)	624,9
Relleno ERBLAY	412,1
Arena AFNOR	1.350
Arena FULCHIRON	587,7
Agua total	375,1

20 **[0140]** Los resultados obtenidos se reúnen en las tablas 10 y 11 a continuación, respectivamente. La concentración en sulfatos total indicada tiene en cuenta el índice de alcalinos inicialmente presente en el cemento Le Havre (LH), evaluado al 0,25% en peso (seco/seco).

25 **[0141]** Se observa que la dosificación en superplastificante de referencia necesaria para obtener un esparcimiento determinado triple casi en presencia del 0,6% en peso suplementario de sulfato alcalino.

Tabla 10: efecto de los sulfatos – superplastificante de referencia

EJ.	Injerto [% molar]	K ₂ SO ₄ añadido [% en peso del cemento]	Sulfatos alcalinos total [% en peso]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [min]				
					5	30	60	90	120
REF	-	-	0,25	0,5	320	295	240	180	140
REF	-	0,3	0,55	0,8	310	305	270	230	200
REF	-	0,6	0,85	1,3	325	320	315	300	280

30 **[0142]** Las pruebas se han repetido a continuación utilizando el copolímero del ejemplo 6B (injertado por el 4% de HEDP) en la formulación de mortero. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 11 a continuación.

Tabla 11: efecto de los sulfatos – copolímero del ejemplo 6, esparcimiento constante

EJ.	Injerto [% molar]	K ₂ SO ₄ añadido [% en peso]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [min]				
				5	30	60	90	120
REF	-	-	0,5	320	295	240	180	140
REF	-	0,3	0,8	310	305	270	230	200
REF	-	0,6	1,3	325	320	315	300	280
6B	4% (HEDP)	-	0,35	310	200	150	110	110
6B	4% (HEDP)	0,3	0,5	340	325	290	260	215
6B	4% (HEDP)	0,6	0,5	265	230	200	170	150

35 **[0143]** Estos resultados ponen de manifiesto el efecto interesante de los copolímeros según la invención al nivel de la sensibilidad a la presencia de sulfatos alcalinos. En efecto, se constata que el copolímero según la invención soporta unos índices de sulfatos alcalinos en el cemento muy superiores al plastificante de referencia.

[0144] A fin de evaluar mejor la insensibilidad a los iones sulfato aportados por la funcionalización bis-fosfónica, las pruebas anteriores se han repetido, con la misma composición de mortero, añadiendo una concentración creciente de sulfato de potasio pero imponiendo una dosificación constante.

5

[0145] Los resultados obtenidos para los copolímeros del ejemplo 6A y 6B se reúnen en la tabla 12 a continuación.

[0146] Los resultados demuestran que la funcionalización por 4% de HEDP permite eliminar el efecto nefasto del 0,4% en peso de sulfato alcalino en el cemento en las condiciones de las pruebas.

10

[0147] Se constata por otro lado que un copolímero injertado por el 2% de HEDP en un mortero de cemento cargado con el 0,3% en peso de sulfato de potasio presenta un comportamiento análogo incluso ligeramente superior en mantenimiento de reología al de la referencia. Dicho de otro modo, un injerto del 2% de HEDP del copolímero de referencia permite eliminar el efecto nefasto del 0,3% en peso de sulfato de potasio presente en un

15

cemento.

Tabla 12: efecto de los sulfatos – copolímeros del ejemplo 6, dosificación constante

EJ.	Injerto [% molar]	K ₂ SO ₄ añadido [% en peso]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [min]				
				5	30	60	90	120
REF	-	-	0,5	310	275	220	170	145
6A	2% (HEDP)	-	0,4	340	280	200	155	120
6A	2% (HEDP)	0,3	0,5	320	310	280	230	180
6A	2% (HEDP)	0,6	0,5	225	185	160	140	120
REF	-	-	0,5	320	300	255	200	160
6B	4% (HEDP)	0,3	0,5	340	325	290	260	215
6B	4% (HEDP)	0,4	0,5	320	300	255	210	175
6B	4% (HEDP)	0,5	0,5	295	270	215	185	160
6B	4% (HEDP)	0,6	0,5	265	230	200	170	150

20 **[0148]** La utilización de los copolímeros según la invención a título de superplastificante es por tanto menos sensible con respecto a unos sulfatos alcalinos en los cementos, comparada al copolímeros no injertado. Esta observación se puede explicar por un poder complejante del grupo fosfonato con respecto a unos iones de calcio superiores comparados a los iones sulfato.

25 3. Sensibilidad a las arcillas.

[0149] Los superplastificantes son igualmente sensibles a la presencia de arcillas en las composiciones, generalmente en las arenas.

30 **[0150]** A fin de evaluar esta sensibilidad de los copolímeros según la invención, el esparcimiento de morteros formulados con una arena contaminada por una arcilla (montmorillonita KSF) se ha medido y comparado con la de un mortero formulado con una arena propia no contaminada.

35 **[0151]** Salvo indicación contraria, el porcentaje de arcilla se expresa en % en peso seco con respecto a la arena total seca, compuesto por la arena AFNOR y arenilla FULCHIRON. La arcilla añadida se introduce con la arena antes de añadir el agua de pre-humectación.

40 **[0152]** Los morteros se han preparado según la formulación indicada en la tabla 7 anterior, utilizando cemento en elevados índices de alcalinos (Cemento CEM I 52,5 N de Saint Pierre la Cour, comercializado por la sociedad Lafarge) y el copolímero según el ejemplo 9B (mezcla EPB 762.014 injertada de HEDP al 4% y EPB 729.028).

[0153] Los resultados de las pruebas se presentan en la tabla 13 a continuación.

45 **[0154]** Estos resultados muestran que los copolímeros según la invención estudiados son netamente menos sensibles a la arcilla presente en las arenas, al punto de neutralizar ampliamente el efecto nefasto del 1% en peso de arcilla (con respecto a la arena seca) sobre la fluidez de la composición de cemento.

Tabla 13: efecto de arcilla – copolímero del ejemplo 9

EJ.	Injerto [% molar]	Arcilla añadida* [% en peso]	Dosificación	Esparcimiento T [min]				
				5	30	60	90	120
REF	-	-	1,0	315	295	290	285	280
REF	-	1	1,0	180	160	145	120	110
REF	-	1	1,2	215	180	170	160	150
9B	4% (HEDP)	1	1,0	275	250	240	225	210
9B	4% (HEDP)	1	1,2	335	320	300	295	285

* La arcilla añadida es una montmorillonita KSF comercializada por ALDRICH

4. Eficacia en unos cementos compuestos

5

[0155] A fin de evaluar la fortaleza de los copolímeros según la invención, el efecto superplastificante se ha estudiado en unos cementos compuestos, de constitución diferente.

10 [0156] Más específicamente, se ha probado un cemento que consta a título de conglomerante de sustitución de las cenizas volantes (cemento CEM II /A-V (Saint Pierre La Cour, comercializado por la sociedad LAFARGE). Los morteros se han preparado según la formulación dada en la tabla 9 y adyuvantados con diferentes dosificaciones de copolímero del ejemplo 9B.

15 [0157] Los valores de esparcimiento obtenidos para estos morteros se reúnen en la tabla 14 a continuación.

Tabla 14: efecto sobre cemento con cenizas volantes

EJ.	Injerto [% molar]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [min]				
			5	30	60	90	120
REF	-	1,0	325	315	310	300	260
9B	4% (HEDP)	1,0	360	370	380	380	370
9B	4% (HEDP)	0,8	320	340	345	340	320

20 [0158] Los resultados obtenidos muestran que en presencia de cenizas volantes, los copolímeros según la invención tienen un poder reductor de agua más elevado que el superplastificante de referencia.

25 [0159] Por otro lado, se observa que una reducción de la dosificación del 20% del copolímero según la invención permite la obtención de una composición de cemento que presenta un comportamiento reológico en términos de mantenimiento de fluidez superior al del superplastificante de referencia.

[0160] Por otra parte, se ha probado un cemento que consta a título de conglomerante de sustitución de una escoria (CEM III/A 42,5 N-LH PM-ES-CP1 (comercializado por la sociedad Lafarge) de composición siguiente:

- Clínter 35% en peso (C3A 8,6% - C3S 60% - C4AF 11)
- Escoria 62% en peso
- Constituyentes secundarios 3% en peso
- Yeso 4,8% en peso.

35 [0161] Los morteros se han preparado según la formulación dada en la tabla 9 y adyuvantados con diferentes dosificaciones de copolímero del ejemplo 9B.

[0162] Los valores de esparcimiento obtenidos para estos morteros se reúnen en la tabla 15 a continuación.

Tabla 15: efecto sobre cemento con escoria

40

EJ.	Injerto [% molar]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [min]				
			5	30	60	90	120
REF	-	0,5	325	345	330	300	280
9B	4% (HEDP)	0,5	380	390	380	330	310
9B	4% (HEDP)	0,4	325	320	260	225	190

[0163] Los resultados obtenidos muestran que en presencia de escoria como conglomerante de sustitución, los copolímeros según la invención tienen un poder reductor de agua más elevado que el superplastificante de referencia.

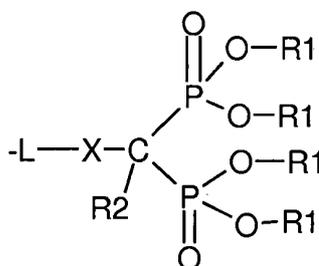
5

[0164] Los datos experimentales anteriores confirman el interés de los copolímeros según la invención a título de superplastificante para unas composiciones de conglomerantes hidráulicos. Estos copolímeros presentan en efecto un poder reductor de agua muy elevado, una reducida sensibilidad a los sulfatos alcalinos y a las arcillas así como una fortaleza elevada y un buen mantenimiento de reología en una amplia gama de índice de éster.

10

REIVINDICACIONES

1. Copolímero que comprende una cadena principal hidrocarbonada y unos grupos laterales, en el cual los grupos laterales comprenden unos grupos carboxílicos, unos grupos polioxilalquilados y unos grupos gem-bisfosfonados.
2. Copolímero según la reivindicación 1, en el cual los grupos laterales polioxilalquilados están enlazados a la cadena principal por un enlace éster, éter o amida.
- 10 3. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual los grupos gem-bisfosfonados proceden de un injerto con un compuesto seleccionado entre el ácido 1-hidroxietileno-1,1-bisfosfónico (**HEDP**), el ácido 1-hidroxi-3-amino-propileno-1,1-bisfosfónico (**AHP**) y el ácido 1-hidroxi-4-amino-butileno-1,1-bisfosfónico (**BHP**).
- 15 4. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual los grupos laterales gem-bisfosfonados responden a la fórmula (IA) siguiente:



20 en la cual:

- L representa un grupo de enlace a la cadena principal, en particular un enlace, un átomo de oxígeno, un grupo $-\text{NR}_4-$ (R_4 que puede ser hidrógeno o un grupo alquilo en C_1 a C_6) o un grupo alquileo, preferentemente, L es un átomo de oxígeno o un grupo $-\text{NR}_4-$;
- 25 X es un grupo espaciador, en particular un grupo alquileo en C_1 a C_{20} eventualmente sustituido o un encadenamiento de grupos de fórmula $-(\text{QO})_n-$ en la cual Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, siendo n un número entero que varía de 1 a 500, preferentemente, X es un grupo alquileo en C_1 a C_6 ;
- R1 es, independientemente unos de otros, un grupo monovalente, especialmente hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_6 o grupo de fórmula $-(\text{QO})_n\text{R}_5$ en la cual Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, n es un número entero que varía de 1 a 500 y R_5 es hidrógeno o un alquilo en C_1 a C_3 o R1 es un catión, especialmente un catión alcalino, alcalino-térreo o amonio; y
- 30 R2 es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alquilo en C_1 a C_{10} .
- 35 5. Copolímero según la reivindicación 4, en el cual los grupos gem-bisfosfonados son de fórmula (IA), siendo L un átomo de oxígeno, un grupo amida o un grupo éster.
6. Copolímero según la reivindicación 4 ó 5, en el cual los grupos gem-bisfosfonados son de fórmula (IA), siendo X un grupo alquileo en C_1 a C_6 .
- 40 7. Copolímero según una de las reivindicaciones de 4 a 6, en el cual los grupos gem-bisfosfonados son de fórmula (IA), siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un catión alcalino, alcalino-térreo o amonio.
8. Copolímero según una de las reivindicaciones de 4 a 7, en el cual los grupos gem-bisfosfonados son de fórmula (IA), siendo R^2 un grupo hidroxilo.
- 45 9. Copolímero según una de las reivindicaciones de 1 a 8, en el cual los grupos polioxilalquilados son de fórmula (II) siguiente:

-R_e-Z-A (II)

en la cual:

- 5 R_e es un grupo alquileo en C₁ a C₁₂ o un grupo C=O o incluso ausente; y
 Z es un átomo de oxígeno o un grupo N-R⁴, R⁴ que puede ser un hidrógeno o un grupo alquilo en C₁ a C₆; y
 A es un grupo de fórmula -(QO)_n-R³ en la cual:

10 Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquilenos;
 n es un número entero que varía de 1 a 500; y
 R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo en C₁ a C₁₂.

10. Copolímero según la reivindicación 9, en el cual en los grupos polioxilalquilados de fórmula (II), A es un grupo de fórmula -(QO)_n-R³ en la cual R³ es un metilo.

15 11. Copolímero según una de las reivindicaciones de 1 a 10, en el cual los grupos carboxílicos responden a la fórmula (III) siguiente:

20 -C(O)-O-R_d (III)

en la cual:

R_d representa H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo en C₁ a C₁₂ o un catión alcalino, alcalino-térreo o amonio.

25 12. Procedimiento de preparación de un copolímero según una de las reivindicaciones de 1 a 11, que comprende las etapas que consisten en:

- 30 (i) polimerizar un monómero que lleva un grupo carboxílico, eventualmente en presencia de un monómero que lleva un grupo polioxilalquilado; e
 (ii) injertar el polímero obtenido con un compuesto reactivo gem-bisfosfonado.

35 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el cual el compuesto reactivo gem-bisfosfonado se selecciona entre el ácido 1-hidroxietileno-1,1-bisfosfónico (**HEDP**), el ácido 1-hidroxi-3-amino-propileno-1,1-bisfosfónico (**AHP**) y el ácido 1-hidroxi-4-amino-butileno-1,1-bisfosfónico (**BHP**).

14. Adyuvante para suspensiones de partículas minerales que comprenden el copolímero según una de las reivindicaciones de 1 a 11, en forma de solución en un solvente apropiado.

40 15. Adyuvante según la reivindicación 14, que comprende de 1 a 50, preferentemente del 10 al 30% en peso de copolímero con respecto al peso total.

45 16. Utilización del copolímero según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para la fluidificación de suspensiones de partículas minerales.

17. Utilización del copolímero según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para el mantenimiento de la trabajabilidad de conglomerantes hidráulicos.

50 18. Utilización del copolímero según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para reducir la sensibilidad de composiciones hidráulicas a las arcillas.

19. Utilización del copolímero según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para reducir la sensibilidad de conglomerantes hidráulicos a los sulfatos alcalinos.

55 20. Composición de partículas minerales que comprenden el copolímero según una de las reivindicaciones de 1 a 11.