

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 756**

51 Int. Cl.:

C04B 14/06 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2007 PCT/EP2007/061039**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2008 WO08046831**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2007 E 07821404 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2079670**

54 Título: **Dispersiones acuosas de ácidos silícicos precipitados y silicatos para el aumento de la resistencia temprana en preparados tipo cemento**

30 Prioridad:

20.10.2006 DE 102006049524

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

03.02.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (50.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE y
CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FISCHER, ULRICH;
WIELAND, PHILIPP;
HÜBSCH, CHRISTIAN;
GRASSL, HARALD;
BECHER, KERSTIN;
SCHEUL, STEFANIE y
JETZLSPERGER, EVA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 599 756 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

Dispersiones acuosas de ácidos silícicos precipitados y silicatos para el aumento de la resistencia temprana en preparados tipo cemento

5 La invención se refiere a una dispersión a base de dióxido de silicio precipitado y un agente de fluidez, así como su empleo como aditivo de hormigón.

10 Dos criterios esenciales en el empleo de preparados tipo cemento son, por una parte, su aptitud para transporte al lugar de la elaboración, y por otra parte el tiempo hasta que éste preparado alcanza una solidez que permite un mecanizado o elaboración adicional. Este tiempo se describe en la literatura también como resistencia temprana, y en el ámbito del presente texto se debe entender como la resistencia de un preparado tipo cemento tras < 48 h de la hidratación de cemento.

Es sabido que se puede influir sobre la aptitud para transporte mediante la adición de los denominados agentes de fluidez (véase los documentos EP-A 214 412, DE-PS 16 71 017, US 5,707,445 B1, EP 1 110 981 A2, EP 1 142 847 A2).

15 Además, desde hace tiempo es sabido, a modo de ejemplo por el documento US3135617, que se puede conseguir una aceleración de fraguado mediante adición de un dióxido de silicio amorfo finamente dividido a preparados tipo cemento. No obstante, esto no se pudo imponer, ya que de este modo se limitaba la elaborabilidad de hormigón fresco.

20 En el documento WO02/070429 se da a conocer un material compuesto que contiene agregados inorgánicos, partículas ultrafinas, un agente aglutinante que contiene cemento, y un licuador de hormigón. El material compuesto permite la obtención de un hormigón licuado en gran medida, en el que no se presentan eflorescencias. Como partículas ultrafinas se emplean principalmente partículas de "silica fume", que se producen en relación con la obtención de metal silicio. Las partículas de "silica fume" muestran un fuerte efecto de carga en composiciones de cemento, o bien hormigón, sin embargo, debido a su baja superficie específica, en este caso son menos reactivas. Como partículas adicionales en este orden de magnitud se pueden emplear óxidos de aluminio, cenizas volantes, puzolanas, carbonato de calcio, óxido de aluminio, sulfato de bario y dióxido de titanio. Las partículas indicadas tienen el inconveniente de tener velocidades de germinación de fases generadoras de resistencia demasiado reducidas, y conducir, por consiguiente, a resistencias tempranas reducidas.

30 La fracción de partículas ultrafinas, referida a la cantidad total de material compuesto, asciende a un 1 hasta un 30 % en peso, o bien aproximadamente un 10 a un 25 % en peso en los ejemplos de ejecución, referido a la suma de cemento y partículas ultrafinas. De este modo, la fracción de partículas ultrafinas necesaria es muy elevada.

35 En el documento US6752866 se da a conocer un procedimiento para la mejora de la resistencia temprana, en el que se añade a cemento una dispersión acuosa que contiene una carga mineral y un agente dispersante especial. Como cargas minerales se pueden emplear carbonato de calcio, carbonato de bario, piedra caliza, dolomita, talco, dióxido de silicio, dióxido de titanio, kieselgur, óxido de hierro, óxido de manganeso, cal, caolín, arcilla, mica, yeso, cenizas volantes, escoria, sulfato de calcio, zeolita, basalto, sulfato de bario o trihidróxido de aluminio. Preferentemente se emplea carbonato de calcio. Los diámetros de partícula medios dados a conocer de las cargas minerales empleadas se sitúan en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 µm. Para la invención dada a conocer en el documento US6752866 es esencial un agente dispersante especial. Éste contiene un copolímero que se obtiene mediante copolimerización a través de radicales de un uretano de alcoxipolialquilenglicol con un monómero aniónico o no iónico. No se dan datos concretos respecto a las cantidades necesarias de carga mineral, agente dispersante y cemento. De los ejemplos de ejecución se puede extraer que la fracción de carga mineral asciende a un 10 % en peso (dióxido de silicio, número de ensayo 12), o bien un 30 % en peso (dióxido de silicio, número de ensayo 17) y la fracción de agente dispersante asciende a un 0,5 (número de ensayo 17), o bien un 0,75 % en peso (número de ensayo 12), referido a dióxido de silicio. Estas dispersiones muestran una estabilidad frente a sedimentación apenas reducida.

50 El documento WO01/90024 da a conocer una composición de hormigón que contiene agregados, un agente aglutinante hidráulico, sol de sílice y un policarboxilato. La superficie BET del sol de sílice asciende preferentemente a 300 hasta 900 m²/g. Soles de sílice son partículas aisladas con un diámetro de 3 a 50 nm y estables sólo en dispersión. En el documento WO01/90024 no se da a conocer la influencia del sol de sílice descrito sobre la resistencia temprana. Sin embargo, para el especialista es conocido que, a concentraciones de sol de sílice a las que se alcanza un aumento significativo de la resistencia temprana, también se reduce claramente la elaborabilidad, de modo que son necesarias altas cantidades de agente de fluidez. Se sospecha que esto radica en que los soles de sílice se disuelven rápidamente en las composiciones de cemento u hormigón fuertemente alcalinas. Por consiguiente, los soles de sílice se encuentran disponibles solo en volumen reducido como germen para la formación de fases de silicato de calcio hidrato generadoras de resistencia.

Wagner y Hauck muestran en *Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwesen.* – Weimar 40 (1990), página 183, que el orden de adición de los diversos componentes en la obtención de un hormigón tiene una influencia esencial sobre la resistencia temprana y la demanda de agente de fluidez, si se emplean óxidos que aumentan la resistencia temprana. En la investigación se añadió el óxido por separado del agente de fluidez.

- 5 En la solicitud de patente US 5030286 se describen dispersiones al 40-60 % a pH 4-8,5 con un diámetro medio de partícula de 0,3 a 3 μm . De los ejemplos de patente se desprende que los dispersantes son estables solo si se agitan al menos ligeramente, o si se emplean dispersantes para la estabilización.

10 La patente US 6761867 cita dispersiones con un tamaño medio de partícula d_{50} de menos de 5 μm . No obstante, los ejemplos de patente muestran solo dispersiones cuyo tamaño medio de partícula se sitúa en el intervalo de μm . La desaglomeración se sitúa en este caso a pH < 4. También aquí se añaden dispersantes en parte. Además, en las dispersiones según el documento US 6761867 se verifica un aumento considerable de la viscosidad ya después de 10 días de almacenaje.

15 El estado de la técnica muestra que existe un interés vivo en desarrollar composiciones de cemento que presenten una elevada resistencia temprana con elaborabilidad simultáneamente buena, sin que se tengan que emplear grandes cantidades de agente de fluidez. El estado de la técnica muestra además que los agentes de fluidez disponibles actualmente y las partículas en la composición de cemento, o bien de hormigón, representan un sistema sensible. De este modo, por ejemplo el orden de adición y la concentración de sustancias de empleo tienen una influencia decisiva sobre la elaborabilidad y la resistencia temprana del hormigón.

20 Por el documento US 2002/014187 A1 es conocida una suspensión para empleo en mezclas de cemento, que contiene sol de sílice y policarboxilato como agente de fluidez.

Por lo tanto, era tarea de la invención poner a disposición un aditivo de hormigón y un procedimiento para su obtención, con el que se pudieran minimizar los inconvenientes del estado de la técnica. El aditivo de hormigón debe aumentar claramente en especial la resistencia temprana de hormigones, con elaborabilidad simultáneamente buena.

- 25 Son objeto de la invención dispersiones, un procedimiento para su obtención y su empleo como se define y describe en las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos de la presente solicitud.

En especial son objeto de la presente invención dispersiones caracterizadas por que

- 30 - contienen al menos un dióxido de silicio precipitado y al menos un agente de fluidez, siendo el agente de fluidez un éter de policarboxilato,
- el dióxido de silicio precipitado, al menos uno, presenta una superficie BET de más de 50 m^2/g ,
- los agregados y/o aglomerados de dióxido de silicio precipitado en la dispersión presentan un diámetro medio de menos de 1 μm , y
- la fracción de dióxido de silicio ascendía a un 5 hasta un 50 % en peso, referido a la cantidad total de dispersión.

35 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de la dispersión según la invención, en el que se dispersa un polvo de dióxido de silicio precipitado en una disolución acuosa de un agente de fluidez, siendo el agente de fluidez un éter de policarboxilato, por medio de un agregado de dispersión apropiado, y a continuación, en caso dado, se diluye adicionalmente con agua.

40 Otro objeto de la invención es el empleo de la dispersión según la invención como aditivo de hormigón para el aumento de la resistencia temprana de hormigón.

Otro objeto de la invención es un preparado que contiene cemento, que contiene la dispersión según la invención.

La fracción de dióxido de silicio en el preparado que contiene cemento asciende preferentemente a un 0,01 hasta < 2 % en peso, referido al cemento.

Las dispersiones según la invención se distinguen por que se mejora la resistencia temprana de hormigón.

- 45 Las dispersiones según la invención reúnen ácidos silícicos y agentes de fluidez en una única composición, mediante lo cual se suprime un mezclado durante la preparación de hormigón, lo que conduce a una elaboración de hormigón simplificada y acelerada. Además, de este modo se reduce el número de posibles ordenes diferentes de adición en la obtención de preparados de hormigón, lo que conduce a una simplificación del proceso y a una reducción de fuentes de error.

Además se verificó que las dispersiones según la invención presentan una buena estabilidad al almacenaje. Sin tener que estar vinculado a una determinada teoría, este efecto muy positivo se basa en una interacción estabilizante de las partículas de dióxido de silicio con el agente auxiliar de fluidez. En especial la buena estabilidad al almacenaje posibilita prácticamente por primera vez el empleo comercial de las dispersiones.

5 El empleo de las dispersiones según la invención, en comparación con el empleo separado en cada caso de polvos de dióxido de silicio y agentes de fluidez, tiene finalmente la ventaja de un manejo claramente mejor. Frente a productos pulverulentos, la ausencia de polvo se ha mejorado, y la dosificación se ha simplificado. Además, mediante las dispersiones según la invención, en comparación con el empleo de los mismos ácidos silícicos pulverulentos y del mismo agente de fluidez por separado en cada caso, se verificó una mejora de la resistencia temprana de hormigón.

En la presente invención, los conceptos dióxido de silicio y partículas de dióxido de silicio designan la misma sustancia. Se entiende por éstos ácidos silícidos precipitados.

Los conceptos ácido silícico, ácido silícico de precipitación, ácido silícico precipitado y dióxido de silicio precipitado, se emplean como sinónimo. En todos los casos se debe entender por éstos dióxido de silicio precipitado, como se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A23, páginas 642-647. Para evitar simples repeticiones, el contenido de este documento se incluye explícitamente en el objeto y la descripción de la presente invención. Dióxido de silicio precipitado puede presentar superficies BET de hasta 800 m²/g y se obtiene mediante reacción de al menos un silicato, preferentemente un silicato alcalino y/o alcalinotérreo, con al menos un agente de acidificación, preferentemente al menos un ácido mineral. A diferencia de geles de sílice (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A23, páginas 629-635), los ácidos silícicos precipitados no están constituidos por un retículo de SiO₂ tridimensional uniforme, sino por agregados y aglomerados aislados. Una característica especial de dióxido de silicio precipitado es la fracción elevada de la denominada superficie interna, que se refleja en una estructura muy porosa con macro- y mesoporos. Los ácidos silícicos precipitados se diferencian de ácidos silícicos pirógenos, que también se denominan aerosiles (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A23, páginas 635-642). Se obtienen ácidos silícicos pirógenos por medio de hidrólisis con llama de tetracloruro de silicio. Debido al procedimiento de obtención, completamente diferente, los ácidos silícicos pirógenos presentan, entre otras cosas, una estructura superficial diferente a ácidos silícicos precipitados. Esto se traduce, por ejemplo, en el menor número de grupos silanol en la superficie. El comportamiento de ácidos silícicos pirógenos y ácidos silícicos precipitados, y por consiguiente también su comportamiento en dispersiones acuosas, se determina principalmente mediante las propiedades superficiales. Por lo tanto, éstos no se pueden comparar entre sí. Los ácidos silícicos precipitados presentan frente a ácidos silícicos pirógenos, entre otras, la ventaja de ser sensiblemente más económicos.

Se debe entender por soles de sílice partículas según Winnacker, Küchler, 5ª edición, tomo 3, página 868. En contrapartida a soles de sílice en los que las partículas de ácido silícico se presentan como partículas primarias, en el caso de las partículas de las dispersiones de ácido silícico según la invención se trata de partículas secundarias, es decir, de partículas primarias agregadas.

Las dispersiones según la invención son preferentemente dispersiones acuosas, es decir, al menos un componente, de modo especialmente preferente el componente principal de la fase líquida es agua, preferentemente agua desionizada. Aparte de agua y al menos un dióxido de silicio, las dispersiones según la invención contienen en la fase líquida además al menos un agente auxiliar de fluidez. En una forma de ejecución especialmente preferente, las dispersiones acuosas según la invención no contienen, por lo demás, otros aditivos líquidos, especialmente aquellos que impiden la sedimentación de partículas de dióxido de silicio.

Las dispersiones según la invención están preferentemente exentas de agentes aglutinantes. En este caso se debe entender por agentes aglutinantes sustancias inorgánicas, como por ejemplo cemento, o sustancias orgánicas, que son elaborables en estado plástico, y se endurecen en el transcurso de un tiempo determinado, y de este modo unen otras sustancias entre sí.

Además, las dispersiones según la invención están preferentemente exentas de dispersantes inorgánicos y estabilizadores mecánicos, como por ejemplo látex.

Además es posible que la dispersión según la invención contenga el dióxido de silicio precipitado como único producto sólido. Esto puede ser razonable en especial si la dispersión debe servir como mezcla básica para diversas aplicaciones.

En el caso de un ácido silícido precipitado, la superficie BET del dióxido de silicio presente en la dispersión según la invención se sitúa preferentemente en el intervalo de 50-800 m²/g, preferentemente 50-500 m²/g, de modo especialmente preferente en el intervalo de 100-400 m²/g, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 150-250 m²/g.

Si en las dispersiones según la invención se presentaran varios dióxidos de silicio simultáneamente, se recurre a la superficie BET en la superficie total, que se forma en total por los dióxidos de silicio. En este caso, la superficie BET se sittaa preferentemente en el intervalo de 50-800 m²/g, preferentemente 50-500 m²/g, de modo especialmente preferente en el intervalo de 70-500 m²/g, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 70-250 m²/g.

- 5 Mediante la influencia de la superficie interna presente en comparación con soles de sílice, y la superficie externa de los dióxidos de silicio contenidos en la dispersión según la invención, aumentada en comparación con microsílces, se mejora claramente la resistencia temprana de preparados de hormigón.

10 Para la dispersión según la invención, para los diámetros medios d₅₀ de los agregados y/o aglomerados en la dispersión, se deben citar los siguientes intervalos preferentes: de 50 a 900 nm, de 50 a 750 nm, de 100 a 500 nm, y de 150 a 350 nm. Valores por debajo de 50 nm son técnicamente realizables solo con dificultad, y no presentan generalmente ventajas en la aplicación. Mediante la reducción del tamaño medio de partícula en comparación con dispersiones del estado de la técnica se mejora claramente la estabilidad al almacenaje de las dispersiones según la invención. De este modo se ocasiona simultáneamente que en la misma cantidad ponderal de dióxido de silicio esté presente un mayor número de partículas aisladas, de modo que se dispone de más gérmenes para la formación de fases de silicato de calcio hidrato generadoras de resistencia, y por consiguiente se mejora adicionalmente la resistencia temprana de preparados de hormigón.

20 La fracción de dióxido de silicio precipitado en la dispersión según la invención asciende a un 5 hasta un 50 % en peso, referido a la cantidad total de la dispersión. Dispersiones según la invención, que presentan un contenido en dióxido de silicio de un 10 a un 50 % en peso, preferentemente de un 20 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente de un 20 a un 35 % en peso, y de modo muy especialmente preferente de un 25 a un 35 % en peso, muestran generalmente una mayor estabilidad que dispersiones de carga más elevada. Dispersiones con menos de un 5 % en peso de dióxido de silicio no son rentables debido al alto contenido en agua.

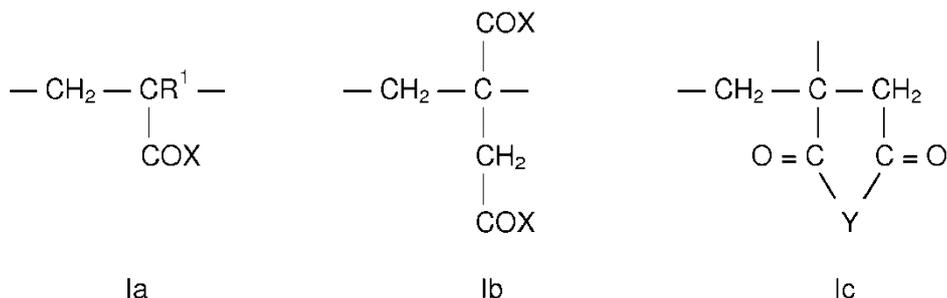
25 Las dispersiones según la invención presentan preferentemente un valor de pH de 8 a 12, preferentemente de 8,5 a 10, de modo especialmente preferente 8,8 a 10, y en especial preferentemente 9 a 10. Es decir, se ha mostrado que el valor de pH de las dispersiones no debía ser demasiado reducido. El valor de pH de las dispersiones según la invención tiene un efecto especialmente estabilizante sobre las propiedades de sedimentación de la dispersión.

30 La dispersión según la invención contiene al menos un agente de fluidez. Agentes de fluidez apropiados pueden ser: sulfonato de lignina, policondensados de naftalina-formaldehído sulfonados (véase el documento EP0214412), policondensados de melamina-formaldehído sulfonados (véase el documento DE1671017), así como éteres de policarboxilato (véase los documentos US5707445, EP1110981, EP1142847). El contenido de las citadas solicitudes de patente se incluye explícitamente en el contenido de la presente solicitud en este caso.

En este caso se trata preferentemente de un éter de policarboxilato hidrosoluble en forma de un copolímero, que está constituido por componentes estructurales que contienen poxioxialqueno y monómeros de ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico, así como, en caso dado, otros monómeros.

- 35 La dispersión según la invención puede contener un copolímero con los grupos estructurales a), b), c), preferentemente con los grupos estructurales a), b), c) y d). En este caso, la fracción de grupo estructural a) es un 51 a un 95 % en moles, la del grupo estructural b) es un 1 a un 48,99 % en moles, la del grupo estructural c) es un 0,1 a un 5 % en moles, y la del grupo d) es un 0 a un 47,9 % en moles.

El primer grupo estructural a) constituye un derivado de ácido mono- o dicarboxílico con la fórmula general Ia, Ib o Ic.



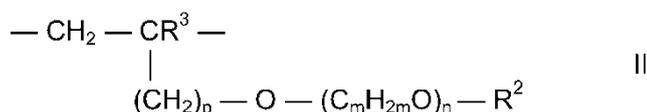
40 En el caso del derivado de ácido monocarboxílico Ia, R¹ significa hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo. X en las estructuras Ia y Ib representa -OM_a y/o -O-(C_mH_{2m}O)_n-R², o bien -NH-(C_mH_{2m}O)_n-R² con el siguiente significado para M, a, m, n y R²:

M significa hidrógeno, un catión metálico mono- o divalente, amonio, un resto amina orgánico, así como a = 1/2 o 1, según en el caso de M se trate de un catión mono- o divalente. Como restos amina orgánicos se emplean preferentemente grupos amonio sustituidos, que se derivan de C₁₋₂₀-alquilaminas, C₁₋₂₀-alcanolaminas, C₅₋₈-cicloalquilaminas y C₈₋₁₄-arilaminas primarias, secundarias o terciarias. Son ejemplos de las correspondientes aminas metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, ciclohexilamina, dicitlohexilamina, fenilamina, difenilamina en la forma (amónica) protonada.

R² significa hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono, un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, que aún puede estar sustituido en caso dado, m = 2 a 4, así como n = 0 a 200. Los hidrocarburos alifáticos pueden ser lineales o ramificados, así como saturados o insaturados en este caso. Se deben considerar restos cicloalquilo preferentes restos ciclopentilo o ciclohexilo, restos arilo preferentes restos fenilo o naftilo, que pueden estar aún sustituidos en especial por grupos hidroxilo, carboxilo o ácido sulfónico.

En lugar o además del derivado de ácido dicarboxílico según la fórmula Ib, el grupo estructural a) (derivado de ácido mono- o dicarboxílico) se puede presentar también en forma cíclica correspondientemente a la fórmula Ic, pudiendo representar Y = O (anhídrido de ácido) o NR² (imida de ácido) con el significado definido anteriormente para R².

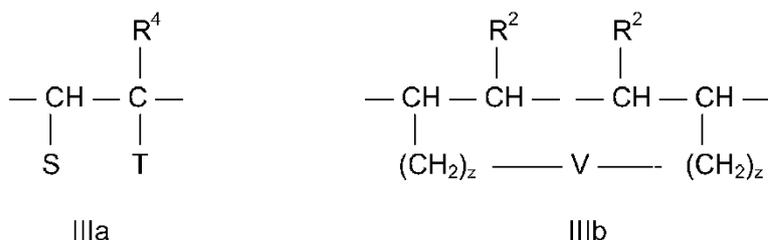
El segundo grupo estructural b) corresponde a la fórmula II



y se deriva de alqueniéteres de oxialquilenglicol, en la que m, n y R² poseen el significado definido anteriormente. R³ significa a su vez hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1 a 5 átomos de carbono, que puede ser igualmente lineal o ramificado, o bien también puede ser insaturado. p puede adoptar valores entre 0 y 3.

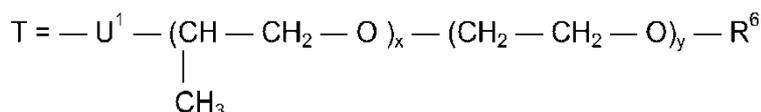
Según las formas de ejecución preferentes, m significa 2 y/o 3 en las fórmulas Ia, Ib y II, de modo que se trata de grupos óxido de polialquileno, que se derivan de óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno. En otra forma de ejecución, p en la fórmula II significa 0 o 1, es decir, se trata de vinil- y/o alquilpolialcoxilatos.

El tercer grupo estructural c) corresponde a la fórmula IIIa o IIIb



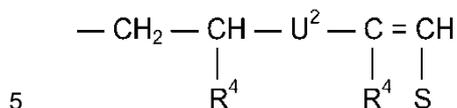
En la fórmula IIIa, R⁴ puede ser = H o CH₃, según se trate de derivados de ácido acrílico o metacrílico. En este caso, S puede significar —H, —COOM_a o —COOR⁵, poseyendo a y M el significado mencionado anteriormente, y pudiendo ser R⁵ un resto hidrocarburo alifático con 3 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono. El resto hidrocarburo alifático puede ser igualmente lineal o ramificado, saturado o insaturado. Los restos hidrocarburo cicloalifáticos preferentes son a su vez restos ciclopentilo o ciclohexilo, y los restos arilo preferentes son restos fenilo o naftilo. En el caso de T = —COOR⁵, S es = COOM_a o —COOR⁵. Para el caso de que T y S sean = COOR⁵, los correspondientes grupos estructurales se derivan de los dicarboxilatos.

Además de estas unidades estructurales, los grupos estructurales c) pueden poseer aún otros elementos estructurales hidrófobos. A éstos pertenecen los derivados de óxido de polipropileno, o bien óxido de polipropileno-óxido de polietileno con



En este caso, x adopta un valor de 1 a 150, e y un valor de 0 a 15. Los derivados de óxido de polipropileno(—óxido de

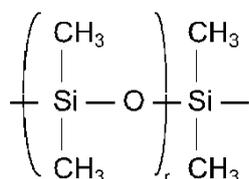
polietileno-) pueden estar unidos en este caso a través de una agrupación U¹ con el resto etilo del grupo estructural c) correspondientemente a la fórmula IIIa, pudiendo ser U¹ = -CO-NH-, -O- o -CH₂-O. En este caso se trata del correspondiente éter de amida, vinilo o alilo del grupo estructural correspondiente a la fórmula IIIa. En este caso, R⁶ puede ser a su vez R² (véase anteriormente significado de R²) o



pudiendo ser U² = -NH-CO-, -O-, u -OCH₂-, y poseyendo S el significado descrito anteriormente. Estos compuestos constituyen derivados de óxido de polipropileno(-óxido de polietileno-) de los compuestos de alqueno bifuncionales correspondientemente a la fórmula IIIa.

- 10 Como otro elemento estructural hidrófobo, los compuestos correspondientes a la fórmula IIIa pueden contener grupos polidimetilsiloxano, lo que corresponde a T = -W-R⁷ en el esquema de fórmula IIIa.

W significa en este caso

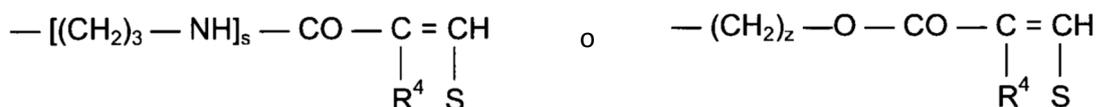


- 15 (a continuación llamado agrupación polidimetilsiloxano), R⁷ puede ser = R² y r puede adoptar valores de 2 a 100 en este caso.

La agrupación polidimetilsiloxano puede estar unida no solo directamente al resto etileno según la fórmula IIIa, sino también a través de las agrupaciones



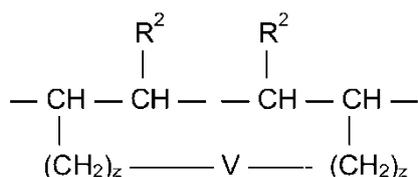
- 20 significando R⁷ preferentemente = R², y pudiendo ser s = 1 o 2 y z = 0 a 4. R⁷ puede ser además



- 25 En este caso se trata de los correspondientes compuestos de etileno difuncionales correspondientes a la fórmula IIIa, que están unidos entre sí a través de las correspondientes agrupaciones amida o éster, y copolimerizándose sólo un grupo etileno.

Algo similar sucede también con los compuestos según la fórmula IIIa con T = (CH₂)_z-V-(CH₂)_z-CH=CH-R², poseyendo z = 0 a 4, V un resto polidimetilsiloxano W o un resto -O-CO-C₆H₄-CO-O-, y R² el significado indicado anteriormente. Estos compuestos se derivan de los correspondientes dialqueni-fenil-dicarboxilatos o derivados de dialqueni-polidimetilsiloxano.

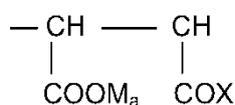
- 30 En el ámbito de la presente invención también es posible que se copolimerice no solo uno, sino ambos grupos etileno de los compuestos de etileno difuncionales. Esto corresponde esencialmente los grupos estructurales correspondientes a la fórmula IIIb



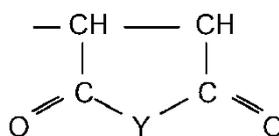
IIIb

poseyendo R^2 , V y z el significado ya descrito.

- 5 El cuarto grupo estructural d) se deriva de un derivado de ácido dicarboxílico insaturado de la fórmula general IVa y/o IVb con el significado indicado anteriormente para a, M, X e Y.



IVa



IVb

- 10 Los copolímeros contienen preferentemente un 55 a un 75 % en moles de grupos estructurales de la fórmula la y/o Ib, un 19,5 a un 39,5 % en moles de grupos estructurales de la fórmula II, un 0,5 a un 2 % en moles de grupos estructurales de la fórmula IIIa y/o IIIb, y un 5 a un 20 % en moles de grupos estructurales de la fórmula IVa y/o IVb.

- 15 Según una forma de ejecución preferente, los copolímeros según la invención contienen adicionalmente hasta un 50 % en moles, en especial hasta un 20 % en moles, referido a la suma de grupos estructurales a a d, de estructuras que se basan en monómeros constituidos por derivados de ácido vinílico o (met)acrílico, como estireno, metilestireno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, etileno, propileno, isobuteno, (met)acrilatos de hidroxialquilo, acrilamida, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, AMPS, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de alilhexilo, entre otros.

El número de unidades estructurales recurrentes en los copolímeros no está limitado. No obstante, se ha mostrado especialmente ventajoso ajustar pesos moleculares medios de 1 000 a 100 000 g/mol.

- 20 La obtención de los copolímeros se puede efectuar por diversas vías. En este caso es esencial polymerizar un 51 a un 95 % en moles de un derivado de ácido mono- o dicarboxílico insaturado, un 1 a un 48,9 % en moles de oxialquilen-alqueniléter, un 0,1 a un 5 % en moles de un compuesto de polialquilenglicol, polisiloxano o éster, y un 0 a un 55 % en moles de un derivado de ácido dicarboxílico con ayuda de un iniciador radicalario.

- 25 Como derivados de ácido mono- o dicarboxílico insaturados, que forman los grupos estructurales de la fórmula Ia, Ib, o bien Ic, se emplean preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, imida de ácido itacónico y monoamida de ácido itacónico.

En lugar de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y monoamida de ácido itacónico se pueden emplear también sus sales metálicas mono- o divalentes, preferentemente sales de sodio, potasio, calcio o amonio.

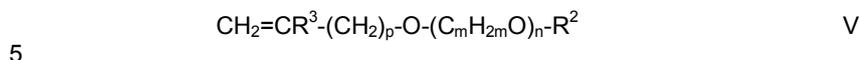
- 30 Como acrilato, metacrilatos o itaconatos se emplean sobre todo derivados cuyo componente alcohólico es un polialquilenglicol de la fórmula general $HO-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$ con $R^2 = H$, resto hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono, resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono, en caso dado resto arilo sustituido con 6 a 14 átomos de carbono, así como $m = 2$ a 4 y $n = 0$ a 200 .

Los sustituyentes preferentes en el resto arilo son grupos -OH-, -COO-o -SO₃-.

Los derivados de ácido monocarboxílico insaturados se pueden presentar solo como monoéster, mientras que en el caso de ácido dicarboxílico ácido itacónico también son posibles derivados de diéster.

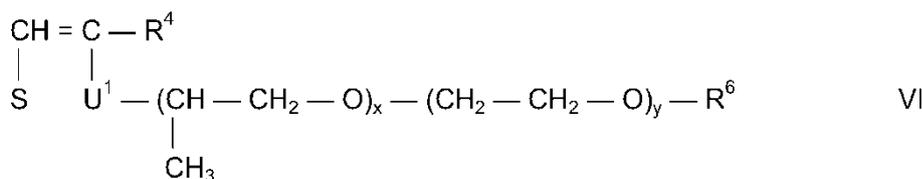
- 35 Los derivados de la fórmula Ia, Ib y Ic se pueden presentar también como mezcla de ácidos esterificados y libres, y se emplean en una cantidad preferentemente de un 55 a un 75 % en moles.

El segundo componente para la obtención de copolímeros según la invención constituye un alqueniéter de oxialquilenglicol, que se emplea preferentemente en una cantidad de un 19,5 a un 39,5 % en moles. En el caso de los alqueniéteres de oxialquilenglicol correspondientes a la fórmula V

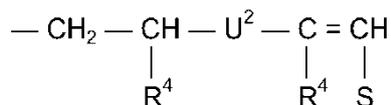


R³ significa = H o un resto hidrocarburo alifático con 1 a 5 átomos de carbono, y p = 0 a 3, R², m y n poseen el significado ya citado anteriormente. En este caso se ha mostrado especialmente ventajoso el empleo de monoviniléter de polietilenglicol (p = 0 y m = 2), poseyendo n preferentemente valores entre 1 y 50.

10 Como tercer componente para la introducción del grupo estructural c) se emplea preferentemente un 0,5 % a un 2 % en moles de un compuesto vinílico de polialquilenglicol, polisiloxano o éster. Como compuesto de polialquilenglicol vinílico preferente se emplean derivados correspondientes a la fórmula VI



15 pudiendo ser S preferentemente -H, o COOM_a y U¹ = -CO-NH-, -O- o CH₂O-, es decir, se trata de los éteres de amida de ácido, vinílico o alílicos de los correspondientes derivados de polipropilenglicol, o bien polipropilenglicol-polietilenglicol. Los valores para x son 1 a 150, y para y = 0 a 15. R⁶ puede ser a su vez R¹ o significar

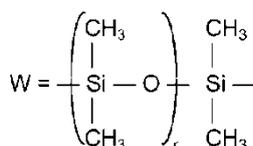
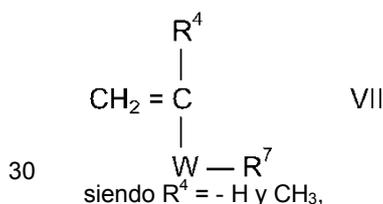


siendo U² = -NH-CO-, -O-, así como -OCH₂- y S = -COOM_a, y preferentemente -H.

20 En el caso de R⁶ = R² y R² preferentemente H se trata de las monoamidas de polipropilenglicol(-polietilenglicol), o bien éteres de los correspondientes derivados de acrílo (S = H, R⁴ = H), metacrilo (S = H, R⁴ = CH₃) o ácido maleico (S = COOM_a, R⁴ = H). Son ejemplos de tales monómeros N-(metilpolipropilenglicol-)monoamida de ácido maleico, N-(metoxi-polipropilenglicol-polietilenglicol-)monoamida de ácido maleico, viniléter de polipropilenglicol y aliléter de polipropilenglicol.

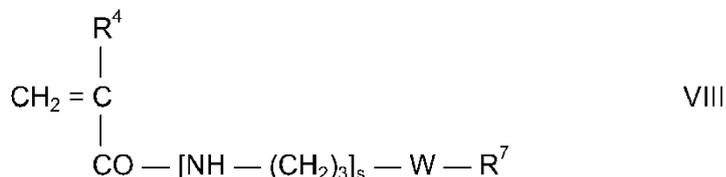
25 En el caso de R⁶ ≠ R² se trata de compuestos vinílicos bifuncionales, cuyos derivados de polipropilenglicol(-polietilenglicol) están unidos entre sí a través de grupos amida o éter (-O-, o bien -OCH₂-). Son ejemplos de tales compuestos amida de ácido polipropilenglicol-bismaleico, diacrilamida de polipropilenglicol, dimetacrilamida de polipropilenglicol, diviniléter de polipropilenglicol, dialiléter de polipropilenglicol.

Como compuesto de polisiloxano vinílico preferente se emplean derivados correspondientes a la fórmula VII



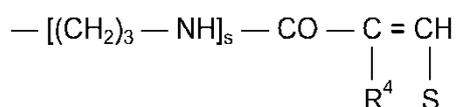
y r = 2 a 100 y R⁷ preferentemente = R¹. Son ejemplos de tales monómeros monovinilpolidimetilsiloxanos.

Como compuesto de polisiloxano vinílico adicional entran en consideración derivados correspondientes a la fórmula VIII



5

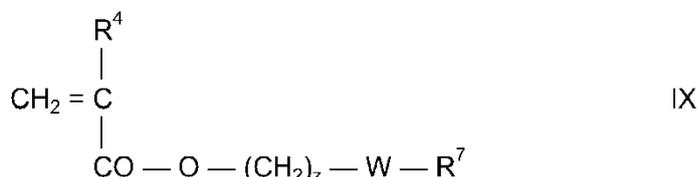
pudiendo ser s = 1 o 2, poseyendo R⁴ y W el significado citado anteriormente, y pudiendo ser R⁷ = R² o bien



10 y representando S preferentemente hidrógeno.

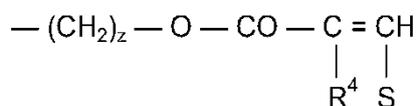
Son ejemplos de tales monómeros con una función vinilo (R⁷ = R²) amida de ácido polidimetilsiloxanpropilmaleico o amida de ácido polidimetilsiloxandipropilenaminomaleico. En el caso de R⁷ ≠ R² se trata de compuestos divinílicos, como por ejemplo amida de ácido polidimetilsiloxan-bis-(propilmaleico) o amida de ácido polidimetilsiloxan-bis-(dipropilenaminomaleico).

15 Como compuesto de polisiloxano vinílico adicional entra en consideración un derivado preferente correspondiente a la fórmula:



pudiendo ser z 0 a 4, y poseyendo R⁴, o bien W, el significado citado anteriormente. R⁷ puede ser R², o bien

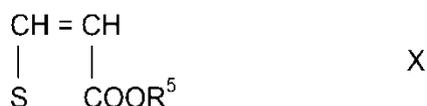
20



significando S preferentemente hidrógeno. Son ejemplos de tales compuestos monovinílicos (R⁷ = R¹) (1-propil-3-acrilato) de polidimetilsiloxano o (1-propil-3-metacrilato) de polidimetilsiloxano.

25 En el caso de R⁷ ≠ R² se trata de compuestos divinílicos, como por ejemplo bis-(1-propil-3-acrilato) de polidimetilsiloxano o bis-(1-propil-3-metacrilato) de polidimetilsiloxano.

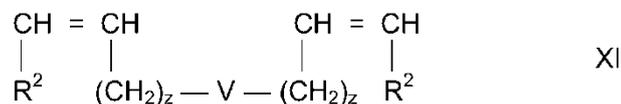
Como compuesto de éster vinílico en el ámbito de la presente invención se emplean preferentemente derivados correspondientes a la fórmula X



30

significando S = COOM_a o -COOR⁵, y pudiendo ser R⁵ un resto hidrocarburo alifático con 3 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono, así como un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono. a y M poseen el significado citado anteriormente. Son ejemplos de tales compuestos tipo éster maleinato, o bien fumarato de di-n-butilo, o maleinato, o bien fumarato de mono-n-butilo.

- 5 Por lo demás, también se pueden emplear compuestos correspondientes a la fórmula XI



- 10 pudiendo ser z a su vez 0 a 4, y poseyendo R² el significado ya citado. En este caso, V puede ser W (es decir, una agrupación polidimetilsiloxano), lo que corresponde a un compuesto de dialquenilpolidimetilsiloxano, como por ejemplo divinilpolidimetilsiloxano. Alternativamente a esto, V puede ser también -O-CO-C₆H₄-CO-O-. Estos compuestos constituyen derivados de ácido dialquenilftálico. Un ejemplo típico de tales derivados de ácido ftálico es ftalato de dialilo.

Los pesos moleculares de los compuestos que forman el grupo estructural c) pueden variar en amplios límites, y se sitúan preferentemente entre 150 y 10 000.

- 15 Como cuarto componente para la obtención de copolímeros se pueden emplear preferentemente un 5 a un 20 % en moles de un derivado de ácido dicarboxílico insaturado (XII):



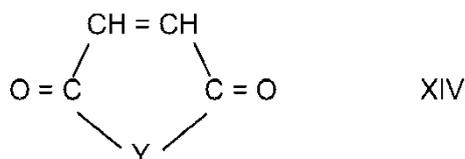
con el significado ya indicado para a, M y X.

- 20 Para el caso X = OM_a, el derivado de ácido dicarboxílico insaturado se deriva de ácido maleico, ácido fumárico, sales metálicas mono- o divalentes de estos ácidos dicarboxílicos, como la sal de sodio, potasio, calcio o amonio, o bien sales con un resto amina orgánico. Monómeros empleados además, que forman la unidad Ia, son monoéster de polialquilenglicol de los ácidos con la fórmula general XIII citados anteriormente:



- 25 con el significado ya indicado para a, m, n y R².

El cuarto componente se puede derivar también de los anhídridos de ácido dicarboxílico insaturados e imidas de la fórmula general XIV (un 5 a un 20 % en moles)

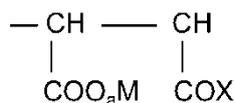


- 30 con el significado indicado anteriormente para Y.

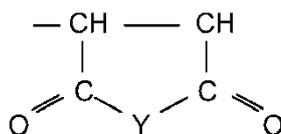
Según la invención, según una forma de ejecución preferente se puede emplear hasta un 50, preferentemente hasta un 20 % en moles, respecto a la suma de grupos estructurales a) a d), de otros monómeros, como se describen anteriormente.

- 35 La dispersión según la invención puede contener además un copolímero cuya base es un oxialquenilglicol-alqueniléter, y el copolímero contiene los grupos estructurales a), b) y c). En este caso, la fracción de grupo estructural a) es un 10 a un 90 % en moles, la del grupo estructural b) un 1 a un 89 % en moles, la del grupo estructural c) un 0,1 a un 5 % en moles, y la del grupo estructural d) un 0,1 a un 10 % en moles.

El primer grupo estructural a) constituye un derivado de ácido dicarboxílico insaturado de la fórmula IVa o IVb.



IVa



IVb

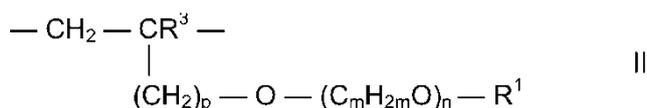
5 En el caso del derivado de ácido dicarboxílico correspondiente a la fórmula IVa, M significa = hidrógeno, un catión metálico mono- o divalente, ion amonio, un resto amina orgánico, así como $a=1$, o si en el caso de M se trata de un catión divalente, $\frac{1}{2}$. Junto con una agrupación que contiene igualmente M_a con $a = \frac{1}{2}$, resulta entonces un puente a través de M, que existe sólo teóricamente como M_a con $a = 1/2$.

10 Como catión metálico mono- o divalente se emplean preferentemente iones sodio, potasio, calcio o magnesio. Como restos amina orgánicos se emplean preferentemente grupos amonio substituidos que se derivan de C_1 - a C_{20} -alquilaminas, C_1 - a C_{20} -alcanolaminas, C_5 - a C_8 -cicloalquilaminas y C_6 - a C_{14} -arilaminas primarias, secundarias o terciarias. Son ejemplos de aminas correspondientes metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, ciclohexilamina, dicitohexilamina, fenilamina, difenilamina en la forma (amónica) protonada. Además, X significa igualmente $-\text{OM}_a$ o $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^1$, pudiendo ser R^1 H, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono, un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, que puede estar aún substituido en caso dado, $m = 2$ a 4 , así como $n = 0$ a 200 . En este caso, los restos hidrocarburo alifáticos pueden ser lineales o ramificados, así como saturados, o también insaturados.

20 Se deben considerar restos cicloalquilo preferentes restos ciclopentilo o ciclohexilo, restos arilo preferentes restos fenilo o naftilo, que pueden estar substituidos en especial por grupos hidroxilo, carboxilo, o ácido sulfónico. Alternativamente, X puede significar aún $-\text{NHR}^2$ y/o $-\text{NR}^2_2$, lo que corresponde a las monoamidas mono- o disubstituidas del correspondiente ácido dicarboxílico insaturado, pudiendo ser R^2 a su vez idéntico a R^1 , o en su lugar significar $-\text{CO}-\text{NH}_2$.

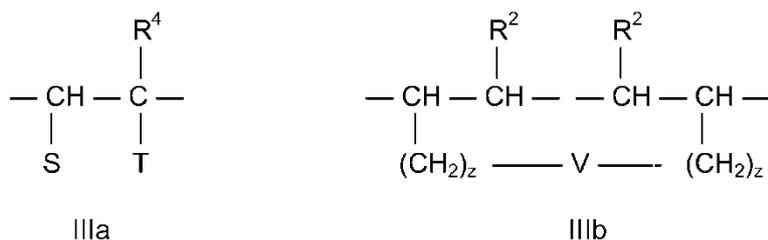
En lugar del derivado de ácido dicarboxílico correspondiente a la fórmula IVa, el grupo estructural a) (derivado de ácido dicarboxílico) se puede presentar también en forma cíclica correspondientemente a la fórmula IVb, pudiendo representar $\text{Y} = \text{O}$ (= anhídrido de ácido) o NR^2 (imida de ácido), y poseyendo R^2 el significado definido anteriormente.

25 En el segundo grupo estructural correspondiente a la fórmula II



30 que se deriva de alqueniéteres de oxialquilenglicol, R^3 significa a su vez hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1 a 5 átomos de carbono (que puede ser igualmente lineal o ramificado, o bien también insaturado). p puede adoptar valores entre 0 y 3, y R^2 , m y n poseen el significado citado anteriormente. Según una forma de ejecución preferente, en la fórmula II significan $p = 0$ y $m = 2$ o 3 , de modo que se trata de grupos estructurales que se derivan del éter vinílico de óxido de polietileno u óxido de propileno.

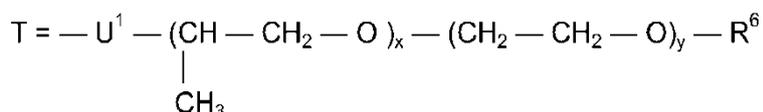
El tercer grupo estructural c) corresponde a la fórmula IIIa o IIIb



35 En la fórmula IIIa, R^4 puede ser = H o CH_3 sein, según se trate de derivados de ácido acrílico o metacrílico. En este caso, S puede significar $-\text{H}$, COOM_a o $-\text{COOR}^5$, poseyendo a y M el significado mencionado anteriormente, y pudiendo ser R^5 un resto hidrocarburo alifático con 3 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático

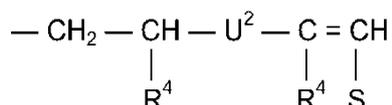
5 con 5 a 8 átomos de carbono, o un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono. El resto hidrocarburo alifático puede ser igualmente lineal o ramificado, saturado o insaturado. Los restos hidrocarburo cicloalifáticos preferentes son a su vez restos ciclopentilo o ciclohexilo, y los restos arilo preferentes son restos fenilo o naftilo. En el caso de $T = -COOR^5$, S es $= COOM_a$ o $-COOR^5$. Para el caso de que T y S son $= COOR^5$, los correspondientes grupos estructurales se derivan de los dicarboxilatos.

Además de estas unidades estructurales de éster, los grupos estructurales c) pueden poseer aún otros elementos estructurales hidrófobos. A estos pertenecen los derivados de óxido de polipropileno, o bien óxido de polipropileno-óxido de polietileno con



10

15 x adopta en este caso un valor de 1 a 150, e y adopta un valor de 0 a 15. Los derivados de óxido de polipropileno(óxido de polietileno-) pueden estar unidos en este caso al resto etilo del grupo estructural a) correspondiente a la fórmula IIIa a través de una agrupación U^1 , pudiendo ser $U^1 = -CO-NH-$, $-O-$ o $-CH_2-O-$. En este caso se trata de los correspondientes éteres de amida, vinílicos o alílicos de los grupos estructurales correspondientes a la fórmula IIIa. En este caso, R^6 puede ser a su vez R^1 (véase anteriormente significado de R^1) o

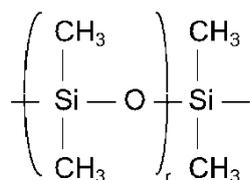


20

pudiendo significar $U^2 = -NH-CO-$, $-O-$ o $-OCH_2-$, y poseyendo S el significado descrito anteriormente. Estos compuestos representan derivados de óxido de polipropileno(óxido de polietileno-) de los compuestos de alqueno bifuncionales correspondientes a la fórmula IIIa.

Como elemento estructural hidrófobo adicional, los compuestos correspondientes a la fórmula IIIa pueden contener grupos polidimetilsiloxano, lo que corresponde en el esquema de fórmula IIIa a $T = -W-R^7$.

En este caso, W significa



25

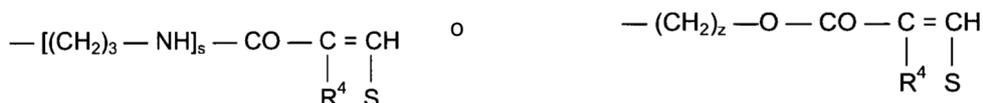
(a continuación llamado agrupación polidimetilsiloxano), R^7 puede ser $= R^1$, y r puede adoptar en este caso valores de 2 a 100. La agrupación polidimetilsiloxano W puede estar unida al resto etileno según la fórmula IIIa no solo directamente, sino también a través de las agrupaciones



30

significando R^7 preferentemente $= R^1$, pudiendo ser s = 1 o 2 y z = 0 a 4.

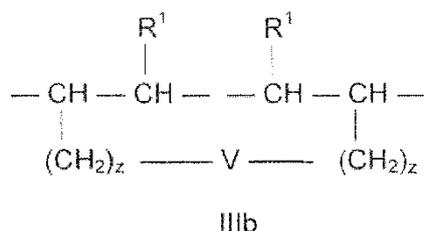
R^7 puede ser además



En este caso se trata de los correspondientes compuestos de etileno difuncionales correspondientes a la fórmula IIIa, que están unidos entre sí a través de las correspondientes agrupaciones amida o éster, y copolimerizándose solo un grupo etileno.

- 5 Algo similar sucede también con los compuestos según la fórmula IIIa con $T = -(CH_2)_z-V-(CH_2)_z-CH=CH-R^1$, pudiendo ser $z = 0$ a 4 , V un resto polidimetilsiloxano W o un resto $-O-CO-C_6H_4-CO-O-$, y poseyendo R^1 el significado indicado anteriormente. Estos compuestos se derivan de los correspondientes dicarboxilatos de dialqueniil-fenilo o derivados de dialqueniil-polidimetilsiloxano.

- 10 En el ámbito de la presente invención también es posible que se copolimerice no solo uno, sino ambos grupos etileno de los compuestos de etileno difuncionales. Esto corresponde esencialmente a los grupos estructurales correspondientes a la fórmula IIIb



poseyendo R^1 , V y z el significado ya descrito.

- 15 Estos copolímeros están constituidos preferentemente por un 40 a un 55 % en moles de grupos estructurales de la fórmula IVa y/o IVb, un 40 a un 55 % en moles de grupos estructurales de la fórmula II, y un 1 a un 5 % en moles de grupos estructurales de la fórmula IIIa o IIIb. Según una forma de ejecución preferente, los copolímeros contienen adicionalmente un 50 % en moles, insbesondere hasta un 20 % en moles, referido a la suma de grupos estructurales a), b) y c), de grupos estructurales cuyo monómero constituye un derivado de vinilo, ácido acrílico o ácido metacrílico.
- 20

Los derivados de vinilo monómeros se pueden derivar preferentemente de un compuesto que es seleccionado a partir del grupo estireno, etileno, propileno, isobuteno o acetato de vinilo. Como derivado de ácido acrílico monómero preferente, los grupos estructurales adicionales se derivan en especial de ácido acrílico o acrilato de metilo. Se debe considerar un derivado de ácido metacrílico monómero preferente ácido metacrílico, metacrilato de metilo y metacrilato de hidroxietilo.

25

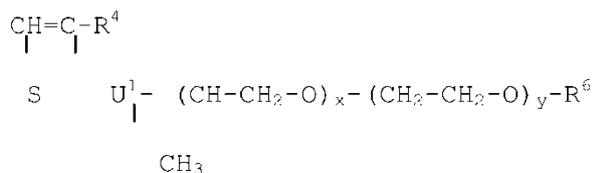
El número de elementos estructurales recurrentes de los copolímeros no está limitado en este caso, pero se ha mostrado especialmente ventajoso ajustar el número de elementos estructurales de modo que los copolímeros presenten un peso molecular medio de 1000 a 200000.

- 30 El segundo componente de los copolímeros constituye un alqueniéter de oxialquilenglicol, que se emplea preferentemente en una cantidad de un 40 a un 55 % en moles. En el caso de los alqueniéteres de oxialquilenglicol preferentes correspondientes a la fórmula V



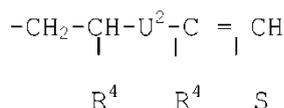
- 35 R^3 significa = H o un resto hidrocarburo alifático con 1 a 5 átomos de carbono, y p significa = 0 a 3. R^1 , m y n poseen el significado ya citado anteriormente. En este caso se ha mostrado especialmente ventajoso el empleo de monoviniléter de polietilenglicol ($p = 0$ y $m = 2$), poseyendo n preferentemente valores entre 2 y 15.

Como tercer componente para la introducción de grupos estructurales c) esencial para la invención se emplea preferentemente un 1 a un 5 % en moles de un compuesto vinílico de polialquilenglicol, polisiloxano o éster. Como compuesto de polialquilenglicol vinílico preferente se emplean derivados correspondientes a la fórmula VI,



VI

- 5 pudiendo ser S preferentemente -H o COOM_a y U¹ = -CO-NH-, -O- o -CH₂O-, es decir, se trata del éter de amida de ácido, vinilo o alilo de los correspondientes derivados de polipropilenglicol, o bien polipropilenglicol-poli-etilenglicol. Los valores para x son 1 a 150 y para y = 0 a 15. R⁶ puede ser a su vez R¹ o significar

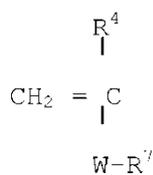


siendo U² = -NH-CO-, -O-, así como -OCH₂- y S = -COOM_a, y preferentemente -H.

- 10 En el caso de R⁶ = R¹ y R¹ preferentemente H se trata de las monoamidas de polipropilenglicol(-polietilenglicol), o bien éteres de los correspondientes derivados de acrílo (S = H, R⁴ = H), metacrilo (S = H, R⁴ = CH₃) o ácido maleico (S = COOM_a, R⁴ = H). Son ejemplos de tales monómeros N-(metilpolipropilenglicol-)monoamida de ácido maleico, N-(metoxipolipropilenglicol-poli-etilenglicol-)monoamida de ácido maleico, viniléter de polipropilenglicol y aliléter de polipropilenglicol.

- 15 En el caso de R⁶ ≠ R¹ se trata de compuestos vinílicos bifuncionales, cuyos derivados de polipropilenglicol(-polietilenglicol) están unidos entre sí a través de grupos amida o éter (-O-, o bien -OCH₂-). Son ejemplos de tales compuestos amida de ácido propilenglicol-bismaleico, diacrilamida de polipropilenglicol, dimetacrilamida de polipropilenglicol, diviniléter de polipropilenglicol, dialiléter de polipropilenglicol.

Como compuesto de polisiloxano vinílico preferente se emplean derivados correspondientes a la fórmula VII

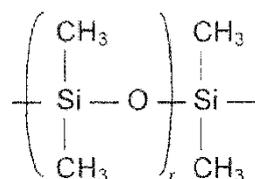


VII

20

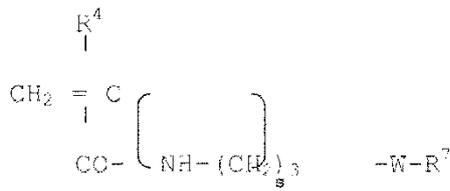
siendo R⁴ = -H y CH₃,

W=



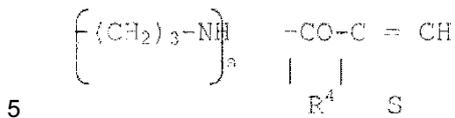
- 25 y r = 2 a 100 y R⁷ preferentemente = R¹. Son ejemplos de tales monómeros monovinilpolidimetilsiloxano.

Como compuesto de polisiloxano vinílico adicional entran en consideración derivados correspondientes a la fórmula VIII



VIII

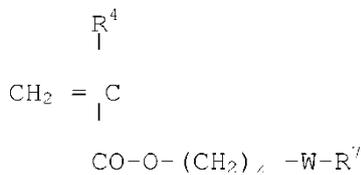
pudiendo ser s = 1 o 2, poseyendo R⁴ y W el significado citado anteriormente, y pudiendo ser R⁷ = R¹, o bien



y representando S preferentemente hidrógeno.

10 Son ejemplos de tales monómeros con una función vinilo (R⁷ = R¹) amida de ácido polidimetilsiloxanpropilmaleico o amida de ácido polidimetilsiloxandipropilenaminomaleico. En el caso de R⁷ ≠ R¹ se trata de compuestos divinílicos, como por ejemplo amida de ácido polidimetilsiloxan-bis-(propilmaleico) o amida de ácido polidimetilsiloxan-bis-(dipropilenaminomaleico).

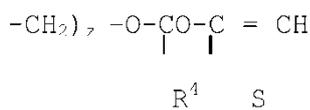
Como compuesto de polisiloxano vinílico adicional entra en consideración un derivado preferente correspondiente a la fórmula IX



IX

15

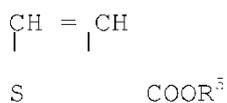
pudiendo ser z 0 a 4, y poseyendo R⁴, o bien W, el significado citado anteriormente. R⁷ puede ser R¹ o bien



20 significando S preferentemente hidrógeno. Son ejemplos de tales compuestos monovinílicos (R⁷ = R¹) (1-propil-3-acrilato) de polidimetilsiloxano o (1-propil-3-metacrilato) de polidimetilsiloxano.

En el caso de R⁷ ≠ R¹ se trata de compuestos divinílicos, como por ejemplo (1-propil-3-acrilato) de polidimetilsiloxano o (1-propil-3-metacrilato) de polidimetilsiloxano.

Como compuesto de éster vinílico en el ámbito de la presente invención se emplean preferentemente derivados correspondientes a la fórmula X,

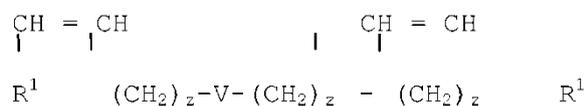


25

X

significando S = COOM_a o -COOR⁵, y pudiendo ser R⁵ un resto hidrocarburo alifático con 3 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono, así como un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono. a y M poseen el significado citado anteriormente. Son ejemplos de tales compuestos de éster maleinato, o bien fumarato de di-n-butilo, o maleinato, o bien fumarato de mono-n-butilo.

5 Por lo demás, también se pueden emplear compuestos correspondientes a la fórmula XI



XI

10 pudiendo ser z a zu vez 0 a 4, y poseyendo R¹ el significado ya conocido. En este caso, V puede ser W (es decir, una agrupación polidimetilsiloxano), lo que corresponde a un compuesto de dialquenilpolidimetilsiloxano, como por ejemplo divinilpolidimetilsiloxano. Alternativamente a esto, V puede ser también -O-CO-C₆H₄-CO-O-. Estos compuestos constituyen derivados de ácido dialquenilftálico. Un ejemplo típico de tales derivados de ácido ftálico es ftalato de dialilo.

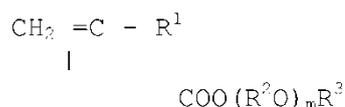
Los pesos moleculares de los compuestos que forman el grupo estructural c) se pueden variar en amplios límites, y se sitúan preferentemente en el intervalo entre 150 y 10000.

15 Además se puede incorporar por polimerización hasta un 50 % en moles, en especial hasta un 20 % en moles, referido a los monómeros con los grupos estructurales de las fórmulas II, III y IV de un derivado de vinilo, ácido acrílico o ácido metacrílico. Como derivado de vinilo monómero se emplea preferentemente estireno, etileno, propileno, isobuteno o acetato de vinilo, como derivado de ácido acrílico monómero se emplea preferentemente ácido acrílico o acrilato de metilo, mientras que como derivado de ácido metacrílico monómero se recurre finalmente a metilmetacrilato de ácido metacrílico y metacrilato de hidroxietilo de modo preferente.

Los copolímeros citados anteriormente se dan a conocer en el documento EP-A-736553.

La dispersión según la invención puede contener además un copolímero, cuya base es un (met)acrilato de oxialquilenglicol, y el copolímero contiene los siguientes grupos estructurales:

25 un 5-98 % en peso de un monómero de tipo (a) mono(met)acrilato de (alcoxi)polialquilenglicol de la fórmula general XV



XV

donde

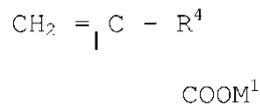
R¹ representa un átomo de hidrógeno o el grupo metilo,

30 R²O representa una especie o una mezcla de dos o más especies de un grupo oxialquileo con 2-4 átomos de carbono, con la condición de que dos o más especies de la mezcla se puedan añadir en forma de un bloque, o en forma casual,

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, y

m es un valor que es el número promedio de moles de adición de grupos oxialquileo, siendo m un número entero en el intervalo de 1 a 200.

35 Un 95 a un 2 % en peso de un monómero de tipo ácido (met)acrílico (b) de la fórmula general XVI



XVI

donde

R⁴ representa un átomo de hidrógeno o el grupo metilo, y M¹ representa un átomo de hidrógeno, un átomo metálico monovalente, un átomo metálico divalente, un grupo amonio o un grupo amina orgánico,

- 5 - y un 0 a un 50 % en peso de otro monómero (c), que es copolimerizable con estos monómeros, con la condición de que la cantidad total de (a), (b) y (c) sea un 100 % en peso.

Son monómeros (a) típicos:

(met)acrilato de hidroxietilo,

(met)acrilato de hidroxipropilo,

- 10 mono(met)acrilato de polietilenglicol,

mono(met)acrilato de polipropilenglicol,

mono(met)acrilato de polibutilenglicol,

mono(met)acrilato de polietilenglicolpolipropilenglicol,

mono(met)acrilato de polietilenglicolpolibutilenglicol,

- 15 mono(met)acrilato de polipropilenglicolpolibutilenglicol,

mono(met)acrilato de polietilenglicolpolipropilenglicolpolibutilenglicol,

mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicol,

mono(met)acrilato de metoxipolipropilenglicol,

mono(met)acrilato de metoxipolibutilenglicol,

- 20 mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicolpolipropilenglicol,

mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicolpolibutilenglicol,

mono(met)acrilato de metoxipolipropilenglicolpolibutilenglicol,

mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicolpolipropilenglicolpolibutilenglicol,

mono(met)acrilato de etoxipolietilenglicol,

- 25 mono(met)acrilato de etoxipolipropilenglicol,

mono(met)acrilato de etoxipolibutilenglicol,

mono(met)acrilato de etoxipolietilenglicolpolipropilenglicol,

mono(met)acrilato de etoxipolietilenglicolpolibutilenglicol,

mono(met)acrilato de etoxipolipropilenglicolpolibutilenglicol y/o

mono(met)acrilato de etoxipolietilenglicolpolipropilenglicolpolibutilenglicol.

Son monómeros (b) típicos: ácido acrílico y ácido metacrílico, sales metálicas mono- y divalentes, sales amónicas y/o sales amónicas orgánicas.

5 Son monómeros (c) típicos: ésteres de alcoholes alifáticos con 1 a 20 átomos de carbono con ácido (met)acrílico; ácidos dicarboxílicos insaturados, como ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, sales metálicas mono- y divalentes, sales amónicas y/o sales amónicas orgánicas de las mismas; mono- o diésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, como ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico con alcoholes alifáticos de 1 a 20 átomos de carbono, con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono, con (alcoxi)polialquilenglicoles de 2 a 100 moles de adición de
10 los glicoles citados anteriormente; amidas insaturadas, como (met)acrilamida y (met)acrilalquilamida; ésteres vinílicos, como acetato de vinilo y propionato de vinilo; compuestos vinílicos aromáticos, como estireno; ácidos sulfónicos insaturados, como ácido (met)alilsulfónico, (met)acrilato de sulfoetilo, (met)acrilamida de ácido 2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, sales metálicas mono- y divalentes, sales amónicas y/o sales amónicas orgánicas de las mismas.

15 Las dispersiones según la invención se pueden obtener según un procedimiento en el que se dispersa un polvo de dióxido de silicio precipitado en una disolución acuosa de un agente de fluidez por medio de un agregado de dispersión, y a continuación, en caso dado, se diluye adicionalmente con agua.

Para la obtención de la dispersión de dióxido de silicio empleada puede ser ventajoso obtener en primer lugar una dispersión previa. En una forma de ejecución preferente, a tal efecto se dispersa partículas de dióxido de silicio en un componente líquido, preferentemente agua, de modo especialmente preferente agua desionizada. No obstante, también es posible redispersar una torta de filtración, es decir, no secar las partículas de dióxido de silicio en primer lugar. Esta segunda forma de ejecución está vinculada naturalmente a ventajas económicas frente a la primera forma de ejecución. Son igualmente posibles formas mixtas de ambas formas de ejecución, es decir, es posible redispersar una torta de filtración y añadir a continuación dióxido de silicio desecado, y viceversa. También es
20 posible obtener dispersiones básicas de mezclas de al menos dos dióxidos de silicio diferentes.

La obtención de las dispersiones previas se efectúa de modo conocido en sí por medio de agregados de dispersión apropiados. De este modo, la dispersión del polvo de dióxido de silicio se puede realizar en instalaciones que introducen una energía de cizallamiento relativamente reducida en el sistema (por ejemplo Dissolver, sistemas rotor-estator). No obstante, también se pueden emplear los mismos agregados que se emplean para la obtención de la verdadera dispersión.
30

En un paso opcional adicional, el valor de pH de la dispersión previa, o bien de la dispersión, se puede ajustar al valor deseado, en decir, un valor de 8,0 a 12, de modo especialmente preferente 8,5 a 12, de modo muy especialmente preferente 8,7 a 10, y en especial preferentemente 9 a 9,5. Esto se puede efectuar según valor de pH del dióxido de silicio mediante adición de un componente básico o de un agente de acidificación. En principio se puede emplear cualquier medio básico, preferentemente un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, o bien bases orgánicas o amoniaco. En principio se puede emplear como agente de acidificación también cualquier medio ácido, por ejemplo ácidos minerales, ácidos orgánicos.
35

Según una variante de procedimiento también es posible emplear dióxido de silicio, cuyo valor de pH se ha ajustado ya de modo que el propio dióxido de silicio ajusta el valor de pH de la dispersión al valor deseado. En esta variante, el valor de pH del dióxido de silicio se puede ajustar mediante adición de agente básico o ácido apropiado en uno de los pasos de obtención de dióxido de silicio, a modo de ejemplo durante la precipitación o durante el secado. A este respecto son conocidas técnicas apropiadas por el especialista.
40

Para la obtención de la dispersión, el ácido silícico a dispersar, y puesto en contacto con la fase líquida, o la dispersión previa cuyo valor de pH se ajustó opcionalmente de modo correspondiente, se desmenuza por medio de un agregado apropiado.
45

En principio se puede emplear cualquier agregado de dispersión. De este modo son apropiados, por ejemplo, agregados de dispersión cuya alimentación de energía es suficiente para dispersar polvo de dióxido de silicio, o bien la torta de filtración, de modo que los aglomerados presenten un tamaño medio de partícula menor que 1 µm tras la dispersión. A tal efecto son necesarias alimentaciones de energía específicas de 0,1 a 10 kWh/g según producto sólido. Para realizar estas alimentaciones de energía elevadas específicas, en principio se pueden emplear procedimientos con alta densidad de potencia y tiempo de residencia reducido, procedimientos con baja densidad de potencia y tiempo de residencia elevado, así como formas intermedias.
50

- 5 Sistemas de alta presión, como por ejemplo Nanomizer, Microfluidizer, y otros sistemas de tobera, en los que la dispersión circula bajo presión elevada, de hasta 50 a 5000 bar, a través de una tobera, y a través de los cuales la energía de disipación se dispersa en y tras la tobera, alcanzan alimentaciones de energía muy elevadas, ya de 5000 kJ/m³ a 500 000 kJ/m³ con un paso único. Por el contrario, molinos de mecanismo agitador conducen a alimentaciones de energía específicas claramente más reducidas por paso, de 5 a 500 kJ/m³. Para alcanzar finuras de partícula suficientes, la dispersión debe pasar por el molino con frecuencia sensiblemente mayor, lo que conduce a frecuencias de esfuerzo claramente más elevadas que en sistemas de alta presión. La alta frecuencia de esfuerzo con baja intensidad ejerce un efecto positivo sobre la estructura y la superficie de las partículas, y con ello la estabilidad de la dispersión.
- 10 Para alcanzar grados de llenado elevados y obtener una dispersión estable con baja viscosidad se deben aplicar de modo ventajoso energías de cizallamiento de > 1000 kJ/m³. Se consiguen resultados especialmente buenos con molinos de bolas de mecanismo agitador, homogeneizadores de alta presión o molinos de bolas planetarios. El funcionamiento de estos molinos es conocido por el especialista.
- 15 Se mostró especialmente ventajoso el empleo de molinos de bolas, en especial molinos de bolas de mecanismo agitador. El flujo de producto a través del molino se puede efectuar en régimen pendular o de circulación. Debido a los elevados índices de circulación, en este caso es más sencilla de realizar una disposición en régimen de circuito. El rendimiento de recirculación puede variar de 10 a 300 kg/h, y se sitúa ventajosamente en el intervalo de 25 a 200 kg/h, de modo especialmente preferente en el intervalo de 50 – 150 kg/h, y en especial preferentemente en el intervalo de 80 – 120 kg/h.
- 20 El mecanismo agitador puede estar configurado en forma de discos, espigas, disposiciones de espiga-contraespiga, una ranura anular o similar. Es preferente una disposición discoidal. El tiempo de molienda, dependiendo de la dispersabilidad del producto y la masa empleada, asciende de 10 min a 80 horas, preferentemente 0,5 a 50 horas, de modo especialmente preferente 1 a 25 horas, y en especial preferentemente 5 a 15 horas. De este modo se pueden alcanzar alimentaciones de energía específicas (referidas a kg de dispersión) de 0,01 a 10 kWh/kg. Son preferentes alimentaciones de energía de 0,05 a 5 kWh/kg, de modo especialmente preferente 0,1 a 1 kWh/kg, de modo muy especialmente preferente 0,1 a 0,5 kWh/kg, y en especial preferentemente 0,25 a 0,3 kWh/kg. Los cuerpos de molienda pueden estar constituidos por vidrio, óxido de aluminio, óxido de circonio, o por otros óxidos inorgánicos, así como diversas mezclas de óxidos inorgánicos. Debido a la alta densidad es ventajoso el empleo de cuerpos de molienda de óxido de circonio, que están estabilizados frente a abrasión por medio de óxido de itrio. El tamaño de los cuerpos de molienda puede variar de 20 µm a algunos mm, ventajosamente se emplean cuerpos de molienda de tamaño 0,02 a 10 mm, de modo especialmente preferente 0,05 a 5 mm, de modo muy especialmente preferente 0,1 a 1 mm, y en especial preferentemente 0,2-0,4 mm. El grado de carga de cuerpos de molienda, referido al volumen libre del espacio de molienda, puede variar de un 60 a un 99 %, preferentemente un 70 – 95 %, de modo especialmente preferente un 80 a un 95 % en peso, y en especial preferentemente un 90 a un 95 %. La velocidad periférica del mecanismo de molienda puede variar de 1 m/s a 15 m/s, preferentemente 5 m/s a 15 m/s, de modo especialmente preferente 8 m/s a 12 m/s.
- 35
- Tras la molienda se efectúa opcionalmente una concentración de la dispersión hasta el contenido en dióxido de silicio deseado. Esta concentración se puede efectuar según cualquier técnica conocida por el especialista, por ejemplo mediante reducción del medio líquido, por ejemplo mediante vaporización en vacío, filtración en corriente transversal, centrifugación continua, o bien discontinua, filtración, o mediante aumento del contenido en producto sólido.
- 40
- Si se deben alcanzar grados de carga reducidos, la dispersión de polvo de dióxido de silicio se puede realizar también en instalaciones que introducen una energía de cizallamiento relativamente reducida en el sistema (por ejemplo Dissolver, sistemas rotor-estator).
- 45 Determinación de la distribución de tamaños de partícula
- La determinación de la distribución de partículas de las dispersiones según la invención se efectúa según el principio de difracción láser en un difractómetro láser (firma Horiba, LA-920). La distribución de partículas corresponde a la distribución de partículas de todas las partículas presentes en la dispersión.
- 50 En primer lugar se extrae una muestra de dispersión de ácido silícico bajo agitación, se traslada a un vaso de precipitados y se diluye mediante adición de agua, sin adición de aditivos dispersantes, de modo que se produce una dispersión con una fracción ponderal de aproximadamente un 1 % en peso de SiO₂. Inmediatamente a continuación de la dispersión se determina la distribución de tamaños de partícula de una muestra parcial de dispersión con el difractómetro láser (Horiba LA-920 con software standard de aparato). Para la medida se debe seleccionar un índice de refracción relativo de 1,09.

Todas las medidas se efectúan a 23°C. La distribución de tamaños de partícula, así como las magnitudes relevantes, como por ejemplo el tamaño medio de partícula d_{50} se calculan y se representan gráficamente por el aparato de manera automática. Se deben considerar las indicaciones en las instrucciones de uso.

Determinación de la superficie BET

- 5 Si el ácido silícico no se presenta como producto sólido, sino en dispersión acuosa, antes de la determinación de la superficie BET se debe llevar a cabo la siguiente preparación de muestra:

10 se extraen 100 ml de la dispersión de ácido silícico bajo agitación, se trasladan a una cápsula de porcelana, y se secan durante 72 h a 105°C. Para eliminar componentes orgánicos se calienta el ácido silícico desecado durante 24 h a 500°C. Una vez se ha enfriado la muestra de ácido silícico se desmenuza ésta con la espátula, y se determina la superficie BET.

La superficie BET de ácido silícico como producto sólido se determina en ajuste a ISO 5794-1/Annex D con el aparato TRISTAR 3000 (firma Micromeritics) conforme a la determinación multipuntos según DIN ISP 9277.

Determinación del valor de pH de la dispersión

- 15 El valor de pH de las dispersiones acuosas se determina en ajuste a DIN EN ISO 787-9 a 20°C. Para la determinación del valor de pH se diluyen las dispersiones con agua a una fracción ponderal de un 5 % de SiO₂.

Determinación de la absorción DBP

La absorción DBP (índice DBP), que es una medida de la capacidad de succión de ácido silícico precipitado, se determina en ajuste a la norma DIN 53601 como sigue:

20 se introducen 12,50 g de ácido silícico pulverulento o esférico con un 0 – 10 % de contenido en humedad (en caso dado se ajusta el contenido en humedad mediante secado a 105°C en estufa de secado) en la cámara amasadora (número de artículo 279061) del absortómetro de Brabender "E" (sin amortiguamiento del filtro de partida del colector de momento de giro). Bajo mezclado constante (velocidad de circulación de las palas de amasado 125 rpm) se gotea a temperatura ambiente ftalato de dibutilo en la mezcla con una velocidad de 4 ml/min a través del „Dosimaten Brabender T 90/50“. El mezclado se efectúa solo con demanda de energía reducida, y se sigue por medio de la pantalla digital. Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, lo que se indica por medio de un aumento abrupto de la demanda de energía. En el caso de una indicación de 600 dígitos (momento de giro de 0,6 Nm) se desconecta tanto el amasador, como también la dosificación de DBP, a través de un contacto eléctrico. El motor sincrónico para la alimentación de DBP está acoplado con un mecanismo de recuento digital, de modo que se puede leer el consumo de DBP en ml.

- 30 La absorcion DPB se indica en g/(100 g) y se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100 g} + K$$

con

DBP = absorción DBP en g/(100 g)

V = consumo en DBP en ml

- 35 D = densidad de DBP en g/ml (1,047 g/ml a 20°C)

E = pesada en ácido silícico en g

K = valor de corrección según tabla de corrección de humedad en g/(100 g)

40 La absorción DBP se define para el ácido silícico anhidro, desecado. En el caso de empleo de ácidos silícicos precipitados húmedos, se debe considerar el valor de corrección K para el cálculo de la absorción DBP. Este valor se puede determinar por medio de la siguiente tabla de corrección, por ejemplo un contenido en agua del ácido

ES 2 599 756 T3

silícico de un 5,8 % significaría un suplemento de 33 g/(100 g) para la absorción DBP. La humedad del ácido silícico se determina según el método "determinación de humedad, o bien de la pérdida por secado".

Tabla de corrección de humedad para absorción de ftalato de dibutilo (anhidro)

% de humedad	. % de humedad				
	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

5 Determinación de la humedad o de la pérdida por secado

La humedad de ácido silícico se determina según ISO 787-2 tras secado de 2 horas en una estufa de secado por circulación de aire a 105°C. Esta pérdida por secado está constituida predominantemente por humedad de agua.

Determinación de la pérdida por calcinación

- 10 Según este método se determina la pérdida de peso de ácido silícico en ajuste a DIN EN ISO 3262-1 a 1000°C. A esta temperatura se evapora agua enlazada física y químicamente, así como otros componentes volátiles. La humedad (TV) de la muestra investigada se determina según el método descrito anteriormente "determinación de la humedad, o bien de la pérdida por secado" según DIN EN ISO 787-2.

Determinación del contenido en Al y Na

- 15 La determinación del contenido en Al se efectúa como Al₂O₃, la del contenido en Na se efectúa como Na₂O. Ambas determinaciones se llevan a cabo según ISO 3262-18 por medio de espectroscopía de adsorción atómica con llama.

Determinación del contenido en SiO₂

La determinación del contenido en SiO₂ se efectúa según ISO 3262-19.

Ejemplos 1-3

Obtención de las dispersiones

Las magnitudes características de los ácidos silícicos empleados para la obtención de las dispersiones se indican en la tabla 1.

5 Las dispersiones se obtienen en un molino de bolas de mecanismo agitador (LME 4, firma Netzsch). El espacio de molienda, así como el mecanismo de agitación discoidal, están constituidos por cerámica resistente a abrasión (Al_2O_3 , o bien ZrO_2). Las bolas de molienda de ZrO_2 estabilizado con itrio tienen un diámetro de 0,2 a 0,4 mm y llenan el espacio de molienda en un 90 % (8,84 kg). Para la dispersión previa se disponen 22,5 kg de agua completamente desalinizada en un depósito de 50 l con salida de fondo. Después se introducen con agitación paulatinamente 2,5 kg de ácido silícico por medio de disco de Dissolver (índice de revoluciones = 380 – 940 rpm; velocidad periférica = 3 – 7,4 m/s) hasta que el ácido silícico está dispersado en el líquido. A continuación se ajusta el valor de pH de la dispersión a 9 con KOH. El valor de pH se controla regularmente, y en caso dado se regula de modo subsiguiente. Para alcanzar la finura deseada se conduce la dispersión en circuito a través del molino de bolas. En todos los ensayos permanece constante la velocidad periférica con 10 m/s, y el paso con aproximadamente 100 kg/h.

Mediante adición en porciones de ácido silícico adicional en el depósito de alimentación se aumenta de modo subsiguiente la concentración de la dispersión en SiO_2 . En este caso, el molino se acciona además en circuito. Cuando se ha alcanzado la concentración de SiO_2 deseada se traslada la dispersión a un depósito, y se introduce con agitación el agente de fluidez (éter de policarboxilato (PCE) según el documento EP-A-1189955, ejemplo 2) en forma de una disolución acuosa (contenido en PCE = 45 % en peso) a temperatura ambiente. La proporción de PCE respecto a dióxido de silicio se ajusta según la tabla 2.

La composición de las dispersiones se representa en la tabla 2. El ejemplo comparativo no contiene dióxido de silicio, sino únicamente PCE, y no constituye una dispersión.

Las dispersiones según la invención no muestran una modificación digna de mención respecto a estabilidad de sedimentación y viscosidad en un intervalo de tiempo de 6 meses.

Magnitud de ensayo	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Método de medida
Superficie BET	m ² /g	165	270	85	Areómetro, ISO 5794-1/Annex D
Tamaño medio de partícula d ₅₀	µm	11	13	7,5	Difracción láser en ajuste a ISO 13320-1
Densidad de masa apisonada	g/l	80	180	300	Sin tamizado, en ajuste a ISO 787-11
Pérdida por secado	% en peso	4	5	6	2 h a 105 °C, en ajuste a ISO 787-2
Pérdida por calcinación	% en peso	3	4	8	2 h a 1000 °C, en ajuste a ISO 3262-1
Valor de pH		5, 5	6	10,1	5% en agua, en ajuste a ISO 787-9
Absorción DBP	g/100g	250	250	200	Referido a sustancia anhidra, en ajuste a DIN 53601
Contenido en SiO_2	% en peso	99,4	99,5	82	En ajuste a ISO 3262-19

ES 2 599 756 T3

Magnitud de ensayo	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Método de medida
Contenido en Al como Al ₂ O ₃	% en peso	-	-	9,5	En ajuste a ISO 3262-18
Contenido en Na como Na ₂ O	% en peso	0,3	0,2	8	En ajuste a ISO 3262-18

Tabla 1

	Magnitud	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo
Dispersión antes de adición de PCE	Ácido silícico empleado		Ácido silícico e 1	Ácido silícico e 2	Ácido silícico e 3	-
	Contenido en SiO ₂	% en peso	33,4	22,4	40,7	-
	Tamaño medio de partícula d ₅₀	nm	200	186	310	-
	Valor de pH	-	9	9	9	-
Dispersión tras adición de PCE	Contenido final en SiO ₂	% en peso	33,4	22,4	40,7	0
	Contenido en PCE	% en peso	10,0	7,8	11,0	30
	Superficie BET	m ² /g	131	199	91	-
	Tamaño medio de partícula d ₅₀	nm	200	186	310	-
	PCE/SiO ₂	-	0,30	0,35	0,27	-
	Valor de pH	-	9	9	9	7

Tabla 2

Ejemplo 4: control técnico de aplicación

5 La obtención de mortero normalizado, así como el ensayo de resistencia, se efectuaron según DIN EN 196-1. Para la obtención del mortero se emplea cemento de la denominación CEM I 52,5 Mergelstetten. La obtención de mortero se efectúa a 20°C. Las mezclas de mortero se añaden a las dispersiones correspondientemente a un contenido en dióxido de silicio de un 0,5 % en peso, referido al peso de cemento. La proporción agua/cemento asciende siempre a 0,4.

10 A partir del mortero se obtienen cuerpos de ensayo de tamaño 40 mm x 40 mm x 160 mm según DIN 196-1. En ajuste a esta norma se efectúa en estos cuerpos de ensayo la determinación de la resistencia a la flexión y la resistencia a la presión tras 8 h de envejecimiento de los cuerpos de ensayo.

Los resultados se reúnen en la tabla 3.

Tabla 3: desarrollo de resistencia de prismas de mortero en presencia de diversas dispersiones de ácidos silícicos precipitados (dosificación respectivamente un 0,5 %, referido al peso de cemento); proporción agua/cemento = 0,4; FM = medida de fluidez inicial; BZF = resistencia a la flexotracción en N/mm²; DF = resistencia a la presión en N/mm²

5

Aditivo	Dos. MVA2500	FM en cm	BZF 8h en N/mm ²	DF 8h en N/mm ²
Dispersión del ejemplo 1	0,15%	24,1	3,91	15,59
Dispersión del ejemplo 2	0,175 %	24,8	3,85	17
Dispersión del ejemplo 3	0,135	24,2	3,68	14,97
Ejemplo comparativo 1 (solo PCE sin ácido silícico)	0,125 %	24,8	2,796	10,227
Ejemplo comparativo 2 (ácido silícico según ejemplo 3, pero no añadido en forma de una dispersión, sino como polvo, es decir, anhidro)	0,14 %	25,1	3,52	13,41

Los resultados obtenidos muestran un claro aumento de la resistencia temprana (medida como resistencia a la flexotracción tras 8 h y resistencia a la presión tras 8 h) en el caso de empleo de dispersiones según la invención. También es interesante que la dispersión 2 es más eficaz que el ácido silícico idéntico en forma anhidra.

10 Además se llevan a cabo ensayos en el calorímetro. Como cemento se emplea CEM I 42,5 Bernburg. Se emplean las dispersiones del ejemplo 1 al ejemplo 3 según la invención. Las dispersiones se dosifican de modo que la fracción de dióxido de silicio asciende a un 0,5 % en peso, referido al cemento empleado. La proporción agua/cemento se sitúa de manera constante en 0,5. La comparación se efectúa frente al ejemplo comparativo 1, que no contiene dióxido de silicio, pero contiene PCE. En todos los ensayos, la medida de fluidez inicial era 24
15 +/-1cm.

Las curvas obtenidas (figura 1) muestran la energía liberada en [mW/g CEM] frente al tiempo en [h] en el cuerpo de ensayo de pasta de cemento. El desprendimiento de calor se puede atribuir a la reacción exotérmica de las fases de silicato en el cemento con agua. El máximo de la curva obtenida mediante calorimetría se puede correlacionar con el desarrollo de resistencia en el cemento, es decir, un máximo que se presenta con anterioridad significa un desarrollo
20 de resistencia que se establece antes en la pieza de construcción.

Las posiciones de los máximos de las curvas de la figura 1 en el eje temporal se reúnen en la siguiente tabla 4:

	Dispersión según ejemplo 1	Dispersión según ejemplo 2	Dispersión según ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1
Posición del máximo de desprendimiento de calor en el eje temporal	9,0 h	8,8 h	9,2 h	10 h

Tabla 4

De los resultados se puede concluir que el empleo de las dispersiones según la invención ocasiona una clara aceleración de la hidratación de cemento. El comienzo de la hidratación de silicato, así como el máximo de desprendimiento de calor, se sitúan alrededor de un 8-12 % antes que en el caso del ejemplo comparativo 1.
25

REIVINDICACIONES

1.- Dispersión,

caracterizada por que

- 5
- está contenido al menos un dióxido de silicio precipitado y al menos un agente de fluidez, siendo el agente de fluidez un éter de policarboxilato,
 - el dióxido de silicio precipitado, al menos uno, presenta una superficie BET de más de 50 m²/g,
 - los agregados y/o aglomerados de dióxido de silicio precipitado en la dispersión presentan un diámetro medio de menos de 1 µm, y
 - la fracción de dióxido de silicio asciende a un 5 hasta un 50 % en peso, referido a la cantidad total de dispersión.
- 10

2.- Dispersión según la reivindicación 1, caracterizada por que la dispersión está exenta de agentes aglutinantes.

3.- Dispersión según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que los agregados y/o aglomerados en la dispersión presentan un diámetro medio de 50 a 750 nm.

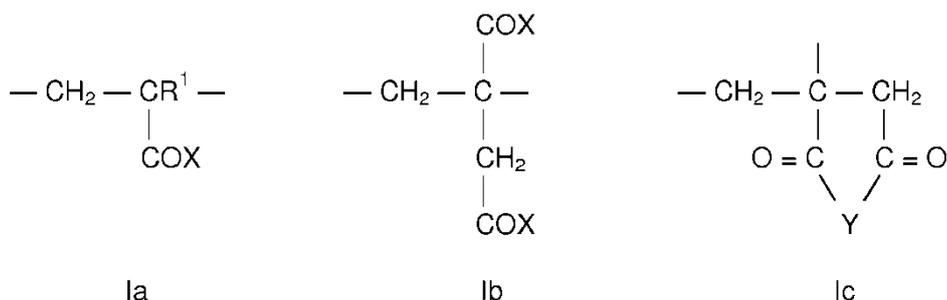
15 4.- Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la fracción de dióxido de silicio en la dispersión asciende en suma a un 10 hasta un 50 % en peso, referido a la cantidad total de dispersión.

5.- Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el valor de pH de la dispersión se sitúa entre 8 y 12.

6.- Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el agente de fluidez es un éter de policarboxilato hidrosoluble.

20 7.- Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el éter de policarboxilato es un copolímero a base de alqueniléteres de oxialquilenglicol, y el copolímero contiene los siguientes grupos estructurales:

a) un 51 a un 95 % en moles de grupos estructurales de la fórmula la y/o lb y/o lc



25 significando

R¹ = hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono,

X = -OM_a, -O-(C_mH_{2m}O)_n-R², -NH-(C_mH_{2m}O)_n-R²,

M = hidrógeno, un catión metálico mono- o divalente, ion amonio, un resto amina orgánico,

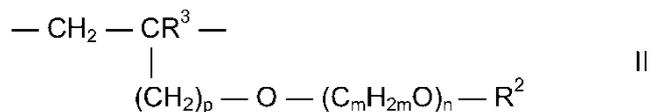
a = ½ o 1,

30 R² = hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono, un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, en caso dado sustituido,

Y = O, NR²,

m = 2 a 4 y n = 0 a 200,

b) un 1 a un 48,9 % en moles de grupos estructurales de la fórmula general II



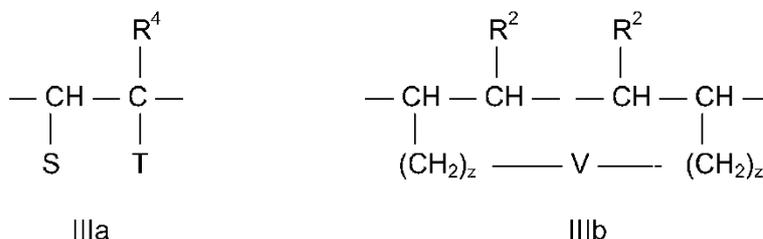
representando

R³ hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1 a 5 átomos de carbono,

5 p 0 a 3, y poseyendo

R², m y n el significado citado anteriormente,

c) un 0,1 a un 5 % en moles de grupos estructurales de la fórmula IIIa o IIIb



significando S = -H, -COOM_a, -COOR⁵,

10 T = -U¹-(CH(CH₃)-CH₂-O)_x-(CH₂-CH₂-O)_y-R⁶

- W-R⁷

- CO-[NH-(CH₂)₃]_s-W-R⁷

- CO-O-(CH₂)_z-W-R⁷

- (CH₂)_z-V-(CH₂)_z-CH=CH-R²

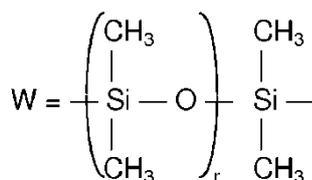
15 -COOR⁵ en el caso de S = -COOR⁵ o COOM_a

U¹ = -CO-NH-, -O-, -CH₂O-

U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂-

V = -O-CO-C₆H₄-CO-O- o -W-

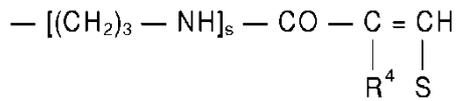
20



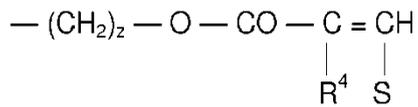
R⁴ = H, CH₃

R⁵= resto hidrocarburo alifático con 3 a 20 átomos de carbono, resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono,

$$R^6 = R^2,$$



$$R^7 = R^2,$$



5 $r = 2$ a 100

$s = 1, 2$

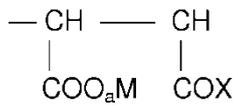
$z = 0$ a 4

$x = 1$ a 150

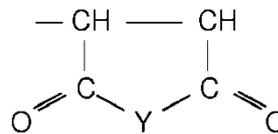
$y = 0$ a $15,$

10 así como

d) 0 a 47,9 moles de grupos estructurales de la fórmula general IVa y/o IVb



IVa

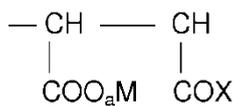


IVb

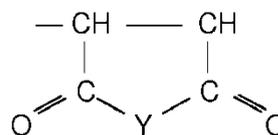
con el significado indicado anteriormente para a, M, X e Y.

15 8.- Dispersión según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la base del copolímero es un alqueniléter de oxialquenilglicol, y el copolímero contiene los siguientes grupos estructurales:

a. un 10 a un 90 % en moles de grupos estructurales de la fórmula IVa y/o IVb



IVa



IVb

20 significando

M = hidrógeno, un catión metálico mono- o divalente, ion amonio, resto amina orgánico,

a = 1 o, para el caso de que M sea un catión metálico divalente, 1/2,

X = igualmente -OM_a o

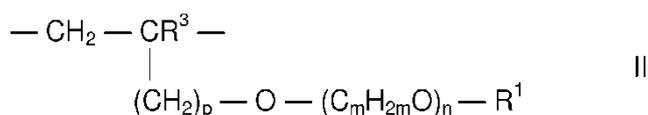
-O-(C_mH_{2m}O)_n- R¹ con R¹ = H, resto hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono, resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, en caso dado sustituido,

m = 2 a 4,

5 n = 0 a 200,

-NHR² y/o -NR² con R² = R¹ o -CO-NH₂, así como Y = O, NR²,

b) un 1 a un 89 % en moles de grupos estructurales de la fórmula II

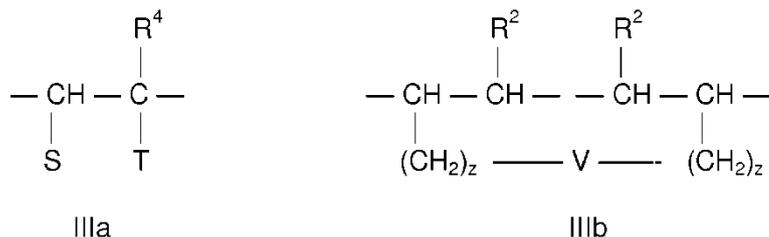


donde R³ = H, resto hidrocarburo alifático con 1 a 5 átomos de carbono,

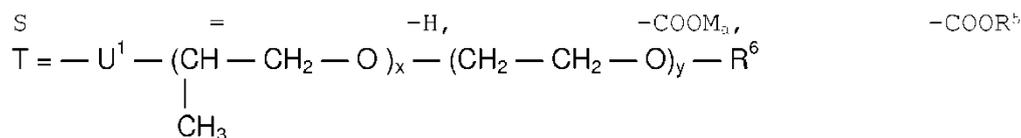
10 p = 0 a 3

y poseyendo R¹, m, n el significado citado anteriormente, así como

c) un 0,1 a un 10 % en moles de grupos estructurales de la fórmula IIIa o IIIb



15 significando



-W-R⁷

-CO-[NH-(CH₂)₃]_s-W-R⁷

-CO-O-(CH₂)_z-W-R⁷

20 -(CH₂)_z-V-(CH₂)_z-CH=CH-R¹

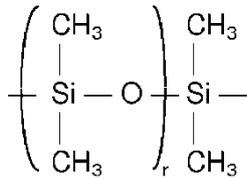
-COOR⁵ en el caso de S = -COOR⁵ o COOM_a

U¹ = -CO-NH-, -O-, -CH₂O-

U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂

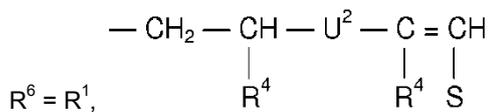
V = -O-CO-C₆H₄-CO-O- o -W-

W =



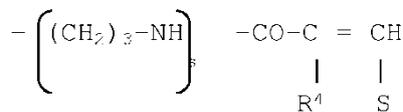
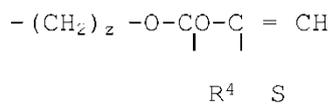
R⁴ = H, CH₃

- 5 R⁵ = resto hidrocarburo alifático con 3 a 20 átomos de carbono, resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono,



R⁶ = R¹,

R⁷ = R¹,



10

r = 2 a 100;

s = 1, 2;

z = 0 a 4

x = 1 a 150;

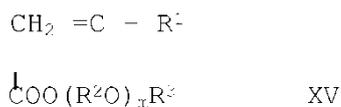
15

y = 0 a 15.

9.- Dispersión según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la base del copolímero es un (met)acrilato de oxialquilenglicol, y el copolímero contiene los siguientes grupos estructurales:

un 5-98 % en peso de un monómero de tipo (a) mono(met)acrilato de (alcoxi)polialquilenglicol de la fórmula general XV

20



donde

R¹ representa un átomo de hidrógeno o el grupo metilo,

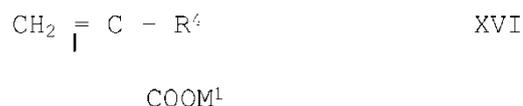
R²O representa una especie, o una mezcla de dos o más especies de un grupo oxialquileo con 2-4 átomos

de carbono, con la condición de que dos o más especies de la mezcla se puedan añadir en forma de un bloque, o bien en forma casual,

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, y

5 m es un valor que es el número promedio de moles de adición de grupos oxialquileno, siendo m un número entero en el intervalo de 1 a 200,

un 95 a un 2 % en peso de un monómero de tipo ácido (met)acrílico (b) de la fórmula general XVI



donde

10 R⁴ representa un átomo de hidrógeno o el grupo metilo, y M¹ representa un átomo de hidrógeno, un átomo metálico monovalente, un átomo metálico divalente, un grupo amonio o un grupo amina orgánico,

y un 0 a un 50 % en peso de otro monómero (c), que es copolimerizable con estos monómeros, con la condición de que la cantidad total de (a), (b) y (c) sea un 100 % en peso.

15 10.- Procedimiento para la obtención de la dispersión según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se dispersa un polvo de dióxido de silicio precipitado en una disolución acuosa de un agente de fluidez, siendo el agente de fluidez un éter de policarboxilato, por medio de un agregado de dispersión apropiado, y a continuación se diluye adicionalmente, en caso dado con agua.

11.- Empleo de la dispersión según las reivindicaciones 1 a 9 como aditivo de hormigón para el aumento de la resistencia temprana de hormigones.

20 12.- Preparado que contiene cemento, que contiene la dispersión según las reivindicaciones 1 a 9.

13.- Preparado que contiene cemento según la reivindicación 12, caracterizado por que la mezcla de hormigón contiene un 0,01 a un 2 % en peso de dióxido de silicio, referido a cemento.

Bernburg CEM I 42,5 R
 $w/c = 0,5$; dos.: 0,5 %

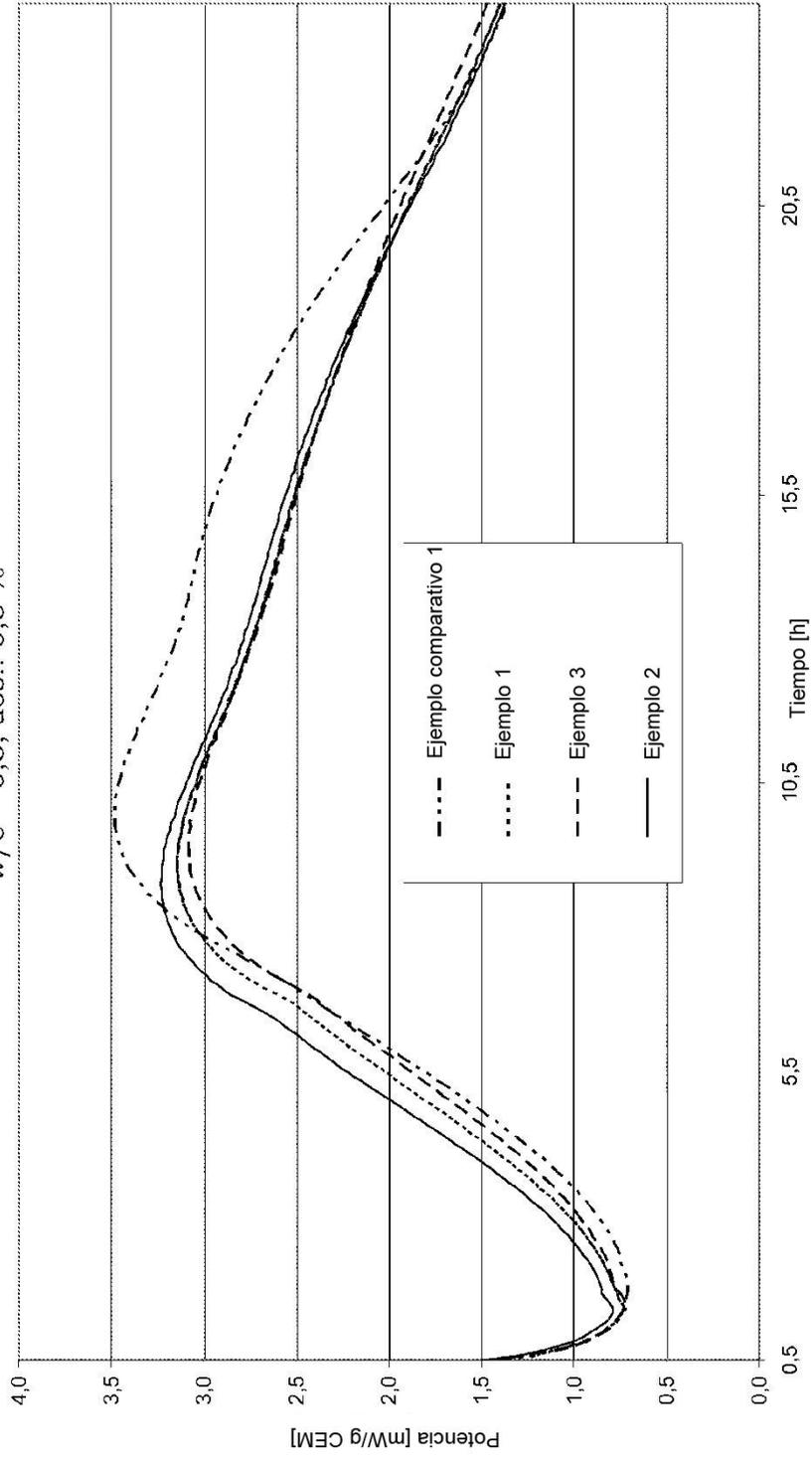


Figura 1: desprendimiento de calor en la pasta de cemento tras adición de diversas dispersiones de ácidos silícicos precipitados