

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 382**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C04B 103/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2014 PCT/EP2014/052085**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14135318**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2014 E 14702589 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2964586**

54 Título: **Uso de éteres de policarboxilato con cadenas laterales ramificadas como dispersantes para aglomerantes inorgánicos**

30 Prioridad:

06.03.2013 EP 13158019

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

27.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DENGLER, JOACHIM;
KRAUS, ALEXANDER;
AL-HELLANI, RABIE;
MUELLER- CRISTADORO, ANNA;
FLAKUS - TAUBE, SILKE;
ZEMINIAN, NICOLETTA y
ROS, IDA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 610 382 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).

DESCRIPCION

Uso de éteres de policarboxilato con cadenas laterales ramificadas como dispersantes para aglomerantes inorgánicos

5 La presente invención se refiere al uso de un copolímero para la dispersión de aglomerantes inorgánicos, comprendiendo el copolímero como comonómeros en forma copolimerizada:

(A) al menos un monómero de ácido etilénicamente insaturado,

(B) al menos un macromonómero de poliéter ramificado, etilénicamente insaturado, de la fórmula general $E-V_kL_{k-1}$, en la que

10 E es una unidad estructural etilénicamente insaturada la cual comprende al menos una unidad estructural éter, éster carboxilo o carboxamida,

V es una unidad estructural ramificada de la fórmula $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{O}-)_2$, y

L es una unidad estructural lineal de la fórmula $[\text{A}^1\text{O}]_l-\text{A}^2$, en la que

A¹ en cada caso independientemente está seleccionada entre alquileo de C₂-C₁₀, arileno de C₆-C₁₀ y/o aralquileo de C₇-C₁₀, preferiblemente -C₂H₄-,

15 A² en cada caso independientemente está seleccionada entre alquilo de C₁-C₃₀, cicloalquilo de C₃-C₁₀, arilo de C₆-C₃₀ y/o aralquilo de C₇-C₃₀, preferiblemente alquilo de C₁-C₄,

k es un número entero desde 1 hasta 7, preferiblemente desde 1 hasta 3, y

l en cada caso independientemente es un número entero desde 1 hasta 350, preferiblemente desde 2 hasta 100, más particularmente desde 5 hasta 70 y muy preferiblemente desde 7 hasta 17.

20 Es sabido que las lechadas de sustancias orgánicas o inorgánicas en forma de polvo, tales como arcillas, silicato molido, creta, negro de humo, roca molida y aglomerantes hidráulicos son frecuentemente mezclados con mezclas en la forma de dispersantes con el fin de mejorar sus propiedades de procesamiento, es decir, capacidad de amasado, esparcido, pulverizado, bombeado o fluidificado. Dichas mezclas son capaces de romper los sólidos aglomerados, dispersando las partículas formadas y, de esta forma, mejorar la fluidez. Este efecto es igualmente utilizado en particular, de una manera específica, en la producción de mezclas de material de construcción que comprenden aglomerantes hidráulicos, tales como cemento, cal, yeso, sulfato cálcico hemihidrato (basanita) o sulfato cálcico anhidro (anhidrita), o aglomerantes hidráulicos latentes tal como ceniza volante, escoria de alto horno o puzolanas.

30 Para convertir estas mezclas de material de construcción, a base de los aglomerantes expuestos, en una forma procesable lista para usar, existe de manera general una necesidad de una cantidad substancialmente más grande de agua de dosificación de la que sería necesaria para el posterior proceso de hidratación y endurecimiento. La fracción de cavidad en el elemento de hormigón, formada por el agua en exceso que posteriormente se evapora, da lugar a propiedades de resistencia y resistencias mecánicas significativamente inadecuadas.

35 Para reducir esta fracción de agua en exceso para una consistencia de procesamiento dada, y/o para mejorar las propiedades de procesamiento para una relación agua/aglomerante dada, se usan mezclas que generalmente se identifican como reductoras de agua o superplastificantes. Empleadas más particularmente como tales mezclas en la práctica, se encuentran los copolímeros preparados mediante copolimerización de radicales de monómeros de ácidos con macromonómeros de poliéter. Los plastificantes de hormigón se agragan al hormigón conjuntamente con otros aditivos con el fin de, o bien facilitar el procesamiento a un contenido de agua/cemento constate, o bien para obtener viscosidad plástica en el caso de contenidos de agua/cemento reducidos. Por estos medios es posible, por ejemplo, mejorar la bombabilidad del cemento o de aumentar la resistencia a la compresión y la densidad y acortar el tiempo de curado. Actualmente, en su uso como plastificantes de hormigón se encuentran los lignosulfonatos, resinas de melanina-formaldehído y resinas de naftaleno-formaldehído sulfonadas, e igualmente policarboxilatos. Los ejemplos de policarboxilatos son, por ejemplo, copolímeros de ácido maléico y/o ácido acrílico con macromonómeros de poliéter (por ejemplo, vinil éteres alcoxilados o ésteres de (met)acrilato de alquilpolialquileo glicoles).

45 Los dispersantes a base de éteres de policarboxilato (PCEs) pueden adaptarse individualmente a los requerimientos de la industria del hormigón. Esto se realiza mediante la modificación de la composición química de los copolímeros. Los PCEs tienen generalmente una cadena polímera principal de átomos de carbono y cadenas laterales que comprenden estructuras poliéter. Localizados sobre la cadena polímera principal se encuentran grupos ácidos. Es posible modificar la longitud de la cadena lateral y las relaciones molares de los grupos ácido y las cadenas laterales poliéter con el fin de obtener hormigón de una muy alta calidad.

50 Para hormigón para trabajos de componente premoldeado, se requieren superplastificantes que permitan un efecto plastificante muy alto, fraguado rápido, resistencia temprana buena, y baja viscosidad en el cemento producido que los usen. Un efecto de plastificación alto combinado con resistencias tempranas buenas son actualmente posibles,

sin embargo, únicamente a partir superplastificantes que tienen cadenas laterales de poliéter relativamente largas (mayores de 300 g/mol), tal como se describe, por ejemplo, en la Patente WO/05075529 A2. Sin embargo, usualmente esto da lugar a que el hormigón fresco tenga una viscosidad decididamente alta. Como un resultado de esto, el hormigón recién preparado, especialmente en el caso de contenidos agua/cemento bajos, es difícil de colocar y difícil de conformar. En consecuencia, en los trabajos de componentes premoldeados, los moldes pueden únicamente rellenarse de manera fiable con un alto costo y complejidad.

El hormigón bombeable y el hormigón recién elaborado requieren un margen de tiempos relativamente amplio, dentro del cual el hormigón posea las mismas propiedades de consistencia y procesamiento. En este caso, los tiempos de mezclado tienden a jugar una parte menor, en tanto que la retención de asentamiento (retención de consistencia) es muy importante en este caso. Puesto que la presión de bombeo está relacionada con la viscosidad (ecuación de Buckingham-Reiner), y con el fin de minimizar la abrasión mecánica y el costo y complejidad de la instrumentación, la viscosidad debería ser extremadamente baja durante un largo periodo tiempo, incluso en el caso del hormigón bombeable. Tal como se ha mencionado anteriormente, para el hormigón de componente premoldeado, las altas viscosidades en el hormigón fresco son muy perjudiciales para las propiedades de procesamiento.

No obstante, para las aplicaciones expuestas, no existen actualmente soluciones aceptables que combinen suficiente dispersabilidad con, en particular, bajas viscosidades del hormigón.

Una mezcla de hormigón que suministra viscosidad relativamente baja por parte del hormigón es OPTIMA® 100 de Chryso, por ejemplo. Este dispersante, el cual no está basado en la tecnología de policarboxilato (poliéter fosfonado, correspondiente a la Patente WO 2010/112775 A1), está, no obstante, restringido en su uso, puesto que particularmente a contenidos de agua/cemento bajos, frecuentemente no muestra una adecuada plastificación. El dicho producto tiene también, frecuentemente, propiedades retardantes y de manera general no es tan adecuado para hormigón de componentes premoldeados.

Actualmente, el mercado requiere dispersantes que permitan un alto efecto dispersante, una baja viscosidad del hormigón, y el eficaz desarrollo de resistencia temprana en el hormigón. En la técnica anterior, se divulgan (Patente US2011/0015361 A1) copolímeros que tienen en forma copolimerizada al menos un ácido monocarboxílico o dicarboxílico etilénicamente insaturado y al menos una unidad estructural de la fórmula general I. La fórmula general I muestra solapamiento parcial con los macrómeros de poliéter ramificados (B) usados en la presente invención. Sin embargo, la Patente US2011/0015361 A1 no proporciona indicación en absoluto del uso como reductores de agua en aglomerantes inorgánicos u hormigón, divulgando, en su lugar, aplicaciones como espesantes en los sectores de detergentes y limpiadores para lavandería (segmento textil) e igualmente en el sector de cosmética.

La Patente EP 2 090 553 A1 divulga un procedimiento continuo para la producción de un copolímero que comprende un monómero de ácido y un macromonómero de poliéter. El macromonómero de poliéter de D2 es diferente en su estructura química comparada con los macromonómeros de poliéter de la presente solicitud de patente, en particular la unidad ramificada E-V_kL_{k+1} no se divulga en D2.

Es un objeto de la presente solicitud de patente el usar dispersantes para la dispersión de aglomerantes inorgánicos, más particularmente el usar dispersantes en sistemas cementosos tal como hormigón y mortero, lo cual permite un efecto dispersante suficiente, y más particularmente, una baja viscosidad sobre la parte hormigón del hormigón.

El objeto es lograr, mediante el uso de un copolímero para la dispersión de aglomerantes inorgánicos, comprendiendo el copolímero como comonómeros en forma copolimerizada:

(A) al menos un monómero de ácido etilénicamente insaturado,

(B) al menos un macromonómero de poliéter ramificado, etilénicamente insaturado, de la fórmula general E-V_kL_{k-1}, siendo los parámetros E, V, k, y L tal como se han especificado anteriormente.

Se da preferencia al uso caracterizado porque el aglomerante inorgánico está seleccionado entre cementos, más particularmente cementos portland y cementos de aluminato, entre sulfato de α-calcio hemihidrato, sulfato de β-calcio hemihidrato, anhídrita y cal, entre escorias industriales y sintéticas, más particularmente escorias de alto horno, arena de escoria, arena de escoria molida, escoria fosforosa electrotérmica y escoria de acero inoxidable, entre aglomerantes puzolánicos, más particularmente cenizas finas, preferiblemente ceniza volante de lignito y ceniza volante de carbón mineral, microsilíce, metacaolín, puzolanas naturales, más particularmente tufa, tras y ceniza volcánica, zeolitas naturales y sintéticas, pizarra bituminosa calcinada y mezclas de estos. Un aglomerante preferido es cemento (portland). Los superplastificantes están comprendidos preferiblemente desde 0,1 hasta 1% en peso, en base al aglomerante o aglomerantes inorgánicos, preferiblemente 0,2 al 0,6% en peso.

En lo referente a los mecanismos de dispersión de los éteres de policarboxilato, la conceptualización da por sentado que los grupos ácidos cargados aniónicamente de los éteres de policarboxilato unidos a las superficies del grano de cemento, como un resultado de los iones calcio, tienen una carga positiva. Las cadenas laterales de poliéter hidrófilas apuntan predominantemente hacia afuera desde el grano de cemento, dentro de la solución de poro acuosa igualmente hidrófila del aglomerante cementoso dosificado con agua.

En contraste con las cadenas laterales de poliéter lineal de la técnica anterior, los dispersantes usados en la presente invención comprenden al menos cadenas laterales de poliéter ramificado individuales o bien múltiples. Para la misma masa, los macrómeros de poliéter (B) son indudablemente mayores en cuanto a su masa estérica. Más particularmente, difieren en su longitud (a igualdad de masa), siendo los macrómeros de poliéter (B) más cortos en cuanto a la ramificación. De manera sorprendente, se ha encontrado que estas diferencias estructurales conducen a una reducción en la viscosidad del hormigón fresco. Esto tiene la ventaja de que puede obtenerse un efecto plastificante relativamente alto y, en particular, una baja viscosidad (mejores propiedades de procesamiento/bombeado).

En el caso de PCEs convencionales con cadenas laterales de poliéter, más particularmente largas, no ramificadas, los autores de la presente invención, en el transcurso de sus trabajos, han llegado a la hipótesis de que una interacción ("enganche") de las cadenas laterales de poliéter lineales largas entre sí, podría considerarse como una razón para la alta viscosidad del hormigón resultante. Como un resultado de esta interacción, existen igualmente interacciones entre las cadenas laterales de poliéter unidas sobre granos de cemento diferentes, lo que explica la mayor viscosidad del hormigón. Las partículas de aglomerante inorgánico, preferiblemente partículas de cemento, están menos bien dispersadas. Conforme aumenta la longitud de la cadena lateral, este efecto se incrementa, y las interacciones (presumiblemente mediadas a través de los PCEs) entre las partículas de granos de cemento dispersados se vuelven más fuertes, un fenómeno que se manifiesta macrofísicamente en forma de un incremento en la viscosidad del hormigón.

En el texto dado más adelante, se describirán con mayor detalle los dispersantes usados en la presente invención, contruidos a partir de monómeros de ácido (A) y macromonómeros de poliéter (B).

Monómero de ácido (A)

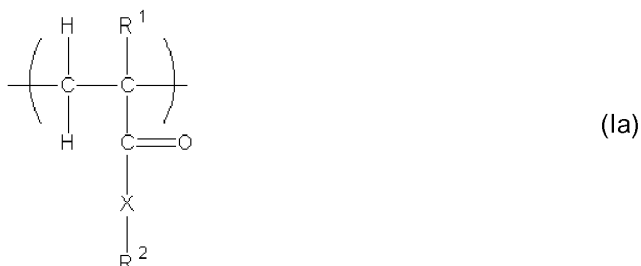
Los ejemplos posibles de (A), monómero de ácido etilénicamente insaturado, incluyen monómeros de ácido carboxílico, especialmente monómeros de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, monómeros de ácido sulfónico, monómeros de ácido fosfónico y/o monómeros de éster fosfórico. Entre los monómeros de éster fosfórico, los monómeros de monoéster fosfórico son los preferidos, y es igualmente posible usar monómeros de diéster fosfórico. Los preferidos son monómeros de ácido carboxílico y monómeros de éster fosfórico; son menos preferidos los monómeros de ácido sulfónico. Los monómeros de ácido expuestos pueden usarse tanto en su forma (parcialmente) neutralizada (por ejemplo, mediante álcalis tales como álcalis a base de metal alcalino o metal alcalinotérreo, amoníaco, aminas orgánicas, etc.), como en su forma ácida. Independientemente de una u otra forma, es posible usar uno o más tipos de monómeros de ácido etilénicamente insaturado. El monómero de ácido (A) está preferiblemente etilénicamente insaturado.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados adecuados son el ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maléico, ácido fumárico, anhídrido maléico, anhídrido itacónico y mezclas de dos o más de los compuestos anteriormente mencionados, incluyendo las sales respectivas. El ácido maléico es particularmente preferido, el cual puede igualmente usarse en la forma de anhídrido.

Los ácidos carboxílicos monómeros monoetilénicamente insaturados son ácido (met)acrílico, ácido etacrílico y ácido (E)- y (Z)-crotónico. El ácido (met)acrílico es el preferido; el ácido acrílico es especialmente preferido.

Igualmente preferido es el uso de uno o más ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y uno o más ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados; el uso de ácido maléico y ácido acrílico es especialmente preferido.

Se da preferencia al uso caracterizado porque el al menos un monómero de ácido etilénicamente insaturado copolimerizado (A) está presente en el copolímero en la forma de una de las unidades estructurales (Ia) a (Id) siguientes:



en la que

R¹ en cada caso independientemente está seleccionado entre H, un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado y/o ramificado,

en la que M y q tienen los significados dados anteriormente.

Adicionalmente, se da preferencia como radical R^2 en la fórmula (Ia) a $-O-PO_3M_{2/q}$ y como X a $-O-(C_mH_{2m})$. Particularmente preferido como monómeros de ácido conteniendo fósforo (A) son el éster hidroxietil (met)acrílico fosfórico (HE(M)A-fosfato) y el éster hidroxipropil (met)acrílico fosfórico (HP(M)A-fosfato) y en cada caso sus sales. Pueden usarse igualmente los ésteres difosfóricos correspondientes, pero son menos preferidos. Se da preferencia al uso caracterizado porque el monómero de ácido (A) o los monómeros de ácido (A) es o están seleccionados entre ácido (met)acrílico y sales del mismo, ácido maléico, sus monoésteres, monoamidas y sales, anhídrido maléico y/o ésteres hidroxialquil (met)acrílico fosfóricos y sales de los mismos, dándose preferencia al éster hidroxietil (met)acrílico fosfórico y al éster hidroxipropil (met)acrílico fosfórico y en cada caso sus sales.

10 Macromonómero de poliéter (B)

Los copolímeros comprenden como comonómero en forma copolimerizada al menos un macromonómero de poliéter (B) ramificado, etilénicamente insaturado, de la fórmula general (I) $E-V_kL_{k+1}$. En el copolímero es posible usar independientemente de cualquier otro, macrómeros de poliéter (B) idénticos o diferentes. En la fórmula general (I), (B) comprende una unidad estructural (E) etilénicamente insaturada, preferiblemente monoetilénicamente insaturada, la cual comprende al menos una unidad estructural éter, éster carboxílico o carboxamida. Las unidades estructurales éter y éster carboxílico comprenden, preferiblemente, exclusivamente átomos de oxígeno, en contraste, por ejemplo, con realizaciones que contienen azufre tales como éteres de azufre. Preferiblemente, la unidad estructural E comprende dos a seis átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno, más preferiblemente dos a cinco átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno.

20 Los ejemplos de E que comprenden éteres son $CH_2=CH-O-$, $CH_2=CH-O-(CH_2)_4-O-$, $CH(CH_3)=CH-O-$, $CH_2=CH-O-[A^3O]_{m-}$, en donde A^3 en cada caso independientemente está seleccionada entre alquileo de C_2-C_{10} , arileno de C_6-C_{10} y/o aralquileo de C_7-C_{10} , preferiblemente A^3 es $-C_2H_4-$; m es en cada caso independientemente un número entero desde 1 hasta 50, preferiblemente desde 2 hasta 40, especialmente preferiblemente desde 5 hasta 25. Es particularmente preferido para A^3 en cada caso independientemente uno de otro, que esté presente a más de 60% en moles, en base a la totalidad de las unidades estructurales de la fórmula $-[A^3O]_{m-}$ en la forma de $-C_2H_4-$. Los éteres anteriormente mencionados son éteres de vinilo, puesto que un átomo de oxígeno está localizado directamente sobre la unidad estructural insaturada. Los éteres de vinilo son preferidos dado que son relativamente reactivos y fáciles de preparar.

30 Los ejemplos adicionales de E que comprenden éteres incluyen los éteres (met)alilo ($CH_2=CH-CH_2-O-$, o $CH_2=C(Me)-CH_2-O-$), y los éteres isoprenol ($CH_2=C(Me)-(CH_2)_2-O-$).

Entre los éteres carboxílicos etilénicamente insaturados, existe una distinción preferida entre derivados de ácidos monocarboxílicos y derivados de ácidos dicarboxílicos. Los ejemplos de unidades estructurales E monoetilénicamente insaturadas procedentes del área de los derivados de ácidos monocarboxílicos son ésteres (met)acrílicos tales como $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=CH-COO-[A^3O]_{m-}$, $CH_2=CMe-COO-[A^3O]_{m-}$, y los ésteres correspondientes de ácido (E)- y (Z)-crotónico tales como $CH(Me)=CH-COO-$, $CH(Me)=CH-COO-[A^3O]_{m-}$. A^3 y m, incluyendo los intervalos preferidos, se definen tal como anteriormente se ha expuesto.

Los ejemplos de unidades estructurales E monoetilénicamente insaturadas procedentes del área de los derivados de ácidos dicarboxílicos son monoésteres de ácido maléico ($HOOC=CH(COO)-$), los ésteres correspondientes de ácido fumárico y de ácido itacónico ($CH_2=C-C(COOH)(CH_2-COO)$).

40 Los ejemplos de unidades estructurales E que comprenden unidades estructurales carboxamida incluyen (met)acrilamidas tales como $CH_2=CH-CO-N(R)-$, $CH_2=CMe-CON(R)-$ y monoamida maléica ($HOCH=CH-CO-N(R)$), en donde R en cada caso independientemente uno de otro está seleccionado entre H, alquilo de C_1-C_{30} , arilo de C_6-C_{30} y/o aralquilo de C_7-C_{30} , siendo R preferiblemente H o alquilo de C_1-C_4 , más preferiblemente entre alquilo de C_1-C_4 es metilo.

45 Se da preferencia al uso de copolímeros caracterizados porque la unidad estructural E en cada caso independientemente, está seleccionada entre una unidad éter de vinilo, éter de alilo, éter de isoprenilo, éster (met)acrílico, (met)acrilamida, monoéster maléico y/o monoamida maléica. Especialmente preferidos son unidades de éter de vinilo, éster (met)acrílico y/o (met)acrilamida.

50 Se da preferencia en la invención al uso caracterizado porque el copolímero comprende, como comonómero adicional en forma copolimerizada, un macromonómero de poliéter no ramificado de la fórmula general E-L, en la que E y L tienen los significados dados anteriormente. En el macromonómero de poliéter no ramificado E-L, L es preferiblemente una unidad estructural lineal de la fórmula $-[A^1O]_l-A^2$, en la que A^1 en cada caso independientemente está seleccionada entre alquileo de C_2-C_{10} , arileno de C_6-C_{10} y/o aralquileo de C_7-C_{10} , preferiblemente $-C_2H_4-$, estando en cada caso A^2 independientemente seleccionada entre alquilo de C_1-C_{30} , cicloalquilo de C_1-C_{30} , arilo de C_6-C_{30} y/o aralquilo de C_7-C_{30} , preferiblemente alquilo de C_1-C_4 , y l en cada caso independientemente es un número entero desde 7 hasta 30, preferiblemente desde 12 hasta 25, especialmente preferiblemente desde 15 hasta 20.

El intervalo preferido para la longitud de cadena lateral, definido mediante el parámetro l , tiene la ventaja de que las cadenas laterales moderadamente largas (preferiblemente desde 7 hasta 30) son capaces de hacer una contribución importante a la dispersabilidad, al mismo tiempo que no incrementan la viscosidad de aplicación, más particularmente la viscosidad en el hormigón, como un resultado de una excesiva longitud.

5 Se da preferencia al uso de copolímeros caracterizados porque la unidad estructural E etilénicamente insaturada está presente en la forma de E^*S , en donde E^* en cada caso independientemente está seleccionado entre una unidad éter de vinilo, éter de aliilo, éster (met)acrílico y/o monoéster maléico y S es una unidad (poli)alquileo glicol - $[A^3O]_m^-$, en la que A^3 en cada caso independientemente está seleccionada entre alquileo de C_2-C_{10} , arileno de C_6-C_{10} y/o aralquileo de C_7-C_{10} , siendo A^3 preferiblemente $-C_2H_4-$ y m en cada caso independientemente es un número entero desde 1 hasta 50, preferiblemente desde 1 hasta 40, especialmente preferiblemente desde 1 hasta 25. Es particularmente preferido para A^3 en cada caso independientemente uno de otro, que esté presente hasta una proporción de más de 60% en moles, en base a la totalidad de las unidades estructurales de la fórmula $-[A^3O]_m^-$ en la forma de $-C_2H_4-$.

15 Si E está presente en la forma de E^*S , existe preferiblemente al menos una unidad de óxido alquileo presente como un "espaciador" (abreviadamente S) entre E^* y la unidad estructural V_kL_{k+1} ramificada, relativamente estéricamente voluminosa. Esto conduce a una mayor reactividad en la síntesis del macromonomero de poliéter (B) (eterificación o esterificación, tal como se mostrará más adelante), e incrementa el rendimiento de (B). En el caso de aminas, la reactividad con respecto al ácido (met)acrílico, anhídrido (met)acrílico, cloruro de (met)acrililo o anhídrido maléico, es superior en cualquier caso, puesto que se forman carboxamidas. De acuerdo con ello, un espaciador no aporta dichas grandes ventajas de reactividad.

25 En la fórmula general (I), V es una unidad estructural ramificada $-CH(CH_2O-)_2$. V es una unidad estructural de poliéter hidrófilo y, en consecuencia, contribuye a la solubilidad en agua de (B). Con fines ilustrativos, se mencionará nuevamente que el sitio de ramificación real es el átomo de carbono terciario, el cual está substituido por un átomo de H y dos (CH_2O-) . El macromonomero de poliéter (B) desarrolla ramificación, de acuerdo con la fórmula general (I) $E-V_kL_{k+1}$, a partir de la unidad estructural E insaturada, mediante la unidad estructural V_k ramificada. El índice k en la presente invención, indica el número de unidades estructurales V y, en consecuencia, los sitios de ramificación. En el caso hipotético (no de acuerdo con la invención) de k ser 0, sería una cadena lateral no ramificada, individual, de la técnica anterior (E-L). En el caso de k ser 1, se introducirían dos cadenas laterales de poliéter; en el caso de k ser 2, se introducirían tres cadenas laterales de poliéter, y así sucesivamente.

30 V en la síntesis del macromonomero de poliéter (B) se origina a partir de derivados de glicerol, más preferiblemente a partir de epiclohidrina, cuya reactividad es la más grande entre los derivados de glicerol.

35 L es una unidad estructural lineal de la fórmula $-[A^1O]_l-A^2$, cumpliendo los parámetros A^1 , A^2 y l con las definiciones establecidas anteriormente. El índice l indica el número de unidades de óxido de alquileo repetidas y, al igual que A^1 y A^2 , puede ser el mismo o diferente independientemente uno de otro en un macromonomero de poliéter (B); es decir, l puede adoptar valores diferentes dentro del mismo macromonomero de poliéter, y A^1 y A^2 puede ser el mismo o diferente.

40 L comprende unidades estructurales (poli)(ciclo)alquilo, (poli)arilo y/o (poli)aralquilo no ramificadas, lineales, preferiblemente unidades estructurales (poli)alquileo. Las unidades estructurales L finalizan el macromonomero de poliéter. El número de unidades estructurales de ramificación V y L están relacionadas a través del parámetro k. En este caso, la regla sencilla es que el número de unidades estructurales L es mayor en 1 del número de unidades estructurales de ramificación V. L representa una unidad estructural hidrófila y fácilmente soluble en agua si A^1 es C_2H_4- . Por esta razón, A^1 es preferiblemente C_2H_4- .

En la síntesis del macromonomero de poliéter (B), L se origina a partir de monoalcoholes de la fórmula $HO-[A^1O]_l-A^2$.

Síntesis de los macromonomeros de poliéter (B)

45 Los macromonomeros de poliéter (B) se sintetizaron al menos en una operación de dos etapas. Se distingue entre la etapa de procedimiento (I) de reacción de un monoalcohol lineal para formar un monoalcohol ramificado, y la etapa de procedimiento (II) que comprende la reacción del monoalcohol ramificado resultante para dar el macromonomero de poliéter etilénicamente insaturado (B) (eterificación o esterificación con reactivos etilénicamente insaturados adecuados).

50 En ciertas etapas intermedias, el monoalcohol ramificado puede igualmente transformarse, opcionalmente, en una amina, en cuyo caso, posteriormente, en la etapa de procedimiento (II), durante la reacción con ácidos carboxílicos o derivados de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, se forman carboxamidas.

55 Igualmente, de manera opcional, el monoalcohol ramificado de la fórmula estructural general (II) puede alcoxilarse, proporcionando, de esta forma, un monoalcohol de poliéter de la fórmula $HO-[A^3O]_m-V_kL_{k+1}$ con un denominado espaciador. En el macromonomero de poliéter (B), E está presente, en tal caso, en la forma de E^*S . Todos los parámetros E^* , A^3 , m, V, k y L tienen las definiciones establecidas anteriormente.

Etapa de procedimiento (I)

La etapa de procedimiento (I) constituye la reacción de un monoalcohol lineal de la fórmula HO-[A¹O]_l-A² con un derivado de glicerol, tal como glicidol, carbonato de glicerol o epiclorhidrina, preferiblemente epiclorhidrina. El producto es un monoalcohol de poliéter ramificado de la fórmula general (II)



en la que los parámetros V, k, L, A¹, l y A² son tal como anteriormente se han establecido. Es posible usar el mismo o diferentes alcoholes de la fórmula HO-[A¹O]_l-A².

10 Dicha reacción tiene lugar de la mejor manera en la presencia de bases, especialmente si se está usando epiclorhidrina. Las reacciones pueden llevarse a cabo en la presencia de un catalizador. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen bases orgánicas e inorgánicas. Cuando se usa epiclorhidrina como el derivado de glicerol reactivo, la base sirve no solamente como un catalizador, sino además para neutralizar el ácido clorhídrico resultante. Los ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonatos de metal alcalino y, en particular, hidróxidos de metal alcalino tal como NaOH y KOH. Los ejemplos de bases orgánicas adecuadas incluyen aminas terciarias, más particularmente trietilamina y [2.2.2]diazabiciclooctano (DABCO), e igualmente piridina y para-N,N-dimetilamino-
15 piridina.

La reacción de derivados de glicerol, tal como glicidol o carbonato de glicerol, preferiblemente epiclorhidrina, puede llevarse a cabo en un disolvente. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen éteres, especialmente 1,4-dioxano, diisopropil éter, tetrahidrofurano ("THF") y di-n-butil éter. Otros disolventes adecuados son acetato de n-butilo ("acetato de butilo"), DMSO, N,N-dimetilformamida ("DMF") y N-metilpirrolidona, y disolventes aromáticos tal como, por ejemplo, tolueno.
20

Cuando se elimina agua durante la reacción del monoalcohol lineal de la fórmula HO-[A¹O]_l-A² con un derivado de glicerol (por ejemplo, glicerol), es posible usar un agente separador de agua, tal como, por ejemplo, un tamiz molecular, sulfato sódico o sulfato magnésico, o el agua formada puede separarse mediante destilación azeotrópica.

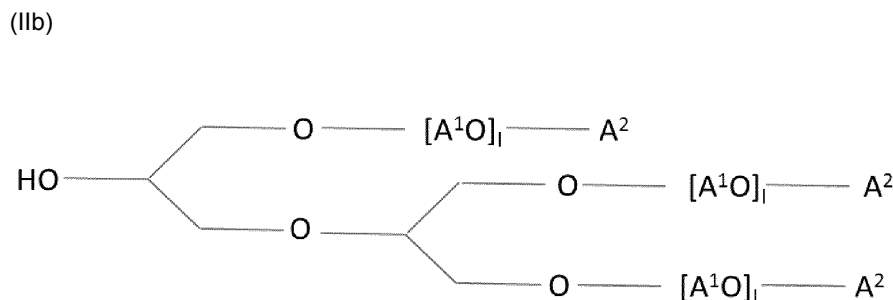
25 Estas reacciones se describen en detalle en la Patente US2011/0015361 A1. Mediante un control específico de la temperatura y de las cantidades de monómero, es posible obtener diferentes macromonómeros de poliéter ramificados, típicamente en la forma de mezclas. Puesto que la reactividad disminuye conforme aumenta el número k (longitud de cadena), es ventajoso aumentar la temperatura de en las etapas. A temperaturas de reacción relativamente bajas, es particularmente ventajoso hacer reaccionar únicamente parte de la epiclorhidrina con el monoalcohol de la fórmula (II), a continuación, agregar más epiclorhidrina y continuar la reacción a temperatura elevada. Esta secuencia, descrita en la Patente US2011/0015361 A1, de sub-etapas (adición de epiclorhidrina, aumento de la temperatura, y reacción química) puede repetirse un cierto número de veces.
30

En general, estas reacciones suministran mezclas de monoalcoholes de la fórmula general (II), con diferentes valores de k, pero igualmente con diferentes tipos de constituciones para el mismo k. A continuación, se establecen un cierto número de ejemplos de estructuras posibles.

35 Para el caso más simple de que k sea 1, por ejemplo, se obtiene el monoalcohol ramificado individual siguiente (IIa), a partir de la reacción de dos equivalentes de monoalcohol lineal de la fórmula HO-[A¹O]_l-A² con un equivalente de epiclorhidrina:

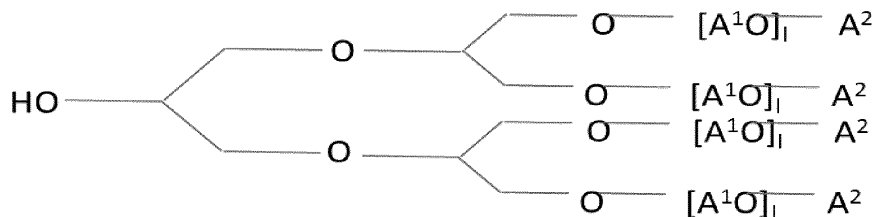


40 Un equivalente de (IIa) puede producir una reacción adicional con un equivalente de epiclorhidrina y un equivalente de monoalcoholes de la fórmula HO-[A¹O]_l-A², para dar, por ejemplo, el producto asimétrico siguiente (IIb) (k = 2):



45 Dos equivalentes de (IIa) pueden producir una reacción adicional, por ejemplo, con un equivalente de epiclorhidrina para dar el monoalcohol simétrico siguiente (IIc) (k = 3):

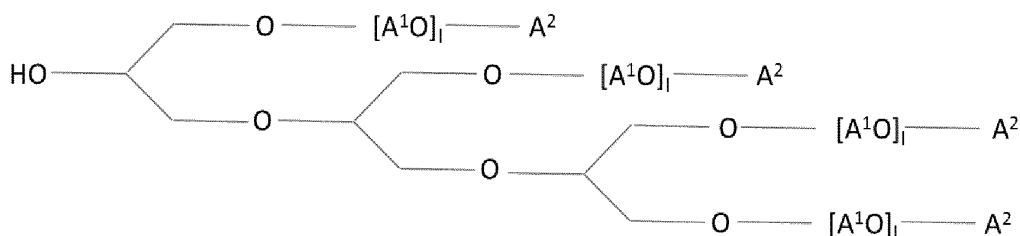
(IIc)



Las estructuras (IIb) y (IIc) son isómeros constitucionales.

Un equivalente de (IIb) puede producir una reacción adicional, por ejemplo, con un equivalente de epiclorhidrina y un equivalente de monoalcohol de la fórmula HO-[A¹O]ᵢ-A², para dar el monoalcohol asimétrico siguiente (IId) (k = 3):

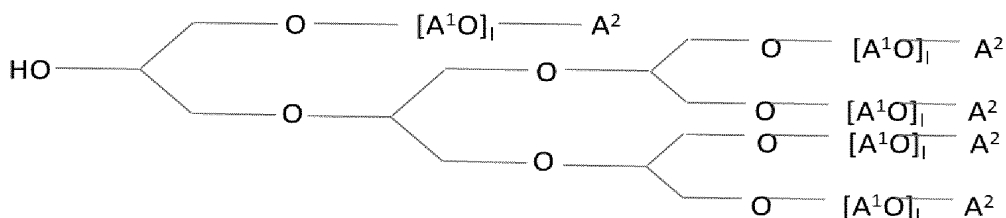
(IId)



5

Un equivalente de (IIc) puede producir una reacción adicional, por ejemplo, con un equivalente de epiclorhidrina y un equivalente de monoalcohol de la fórmula HO-[A¹O]ᵢ-A², para dar el monoalcohol asimétrico siguiente (IIe) (k = 4):

(IIe)



10

El preferido como macromonómero de poliéter (B) es una unidad estructural E-V_kL_{k+1} caracterizada porque V_kL_{k+1} se ajusta a una de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId), con la condición de que en las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc) y (IId) en cada caso el grupo OH esté reemplazado por un enlace sencillo. En este caso, E, V y L tienen los significados expuestos anteriormente, y k es un número entero desde 1 hasta 3.

15 En la conversión opcional de los monoalcoholes ramificados (II) a monoaminas tal como se ha mencionado anteriormente, el monoalcohol ramificado de la fórmula general (II) HO-V_kL_{k+1} puede igualmente transformarse mediante un cierto número de etapas intermedias en una monoamina ramificada de la fórmula NH(R)-V_kL_{k+1} (substitución del grupo OH por un grupo amino NH(R)). Para este fin, en primer lugar se produce una oxidación sobre la función alcohol secundario para dar una cetona. A continuación, tiene lugar la aminación con una amina NH₂R con eliminación de agua, para dar la imina correspondiente. La reducción de la imina con el hidrógeno, por ejemplo, en la presencia de catalizadores (por ejemplo, níquel o similares) conduce a la monoamina ramificada correspondiente. Las monoaminas tienen la fórmula estructural NH(R)-V_kL_{k+1}, en la que R tiene el significado expuesto anteriormente.

Etapa de procedimiento (II)

25 En la segunda etapa de procedimiento (II) el monoalcohol ramificado II (por ejemplo, las estructuras IIa, IIb, IIc, IIe) puede modificarse mediante la introducción de una unidad estructural etilénicamente insaturada (E), para dar el macromonómero de poliéter (B), tal como, por ejemplo, mediante la reacción con acetileno para dar un éter de vinilo. La reacción con haluros de (met)alilo, preferiblemente cloruro de (met)alilo, conduce, por ejemplo, a los éteres de (met)alilo correspondientes. Con ácido (met)acrílico, anhídrido (met)acrílico o haluros de (met)acrilolilo, se obtienen

los ésteres (met)acrílicos correspondientes. La unidad estructural etilénicamente insaturada puede igualmente introducirse mediante reacción con anhídrido maléico, en cuyo caso se obtiene el monoéster maléico correspondiente.

5 De una manera análoga, a partir de monoaminas ramificadas $NH(R)-V_kL_{k+1}$, mediante reacción con ácido (met)acrílico, anhídrido (met)acrílico o haluros de (met)acrilolilo, se obtienen las carboxamidas correspondientes o, en el caso de anhídrido maléico, la monoamida maléica.

Las reacciones de esterificación, amidación y eterificación respectivas son bien conocidas en la técnica anterior y, preferiblemente, se llevan a cabo bajo condiciones de deshidratación.

Para la reacción con acetileno, es posible usar uno o más catalizadores, preferiblemente seleccionados entre catalizadores básicos. Particularmente adecuado es KOH.

10 La reacción con acetileno puede llevarse a cabo con o sin disolvente. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, tolueno, xileno, THF y dioxano. La reacción con acetileno puede llevarse a cabo, por ejemplo, a temperaturas dentro del intervalo de desde 80 hasta 160°C, siendo las temperaturas preferidas de alrededor de 120°C, tal como, por ejemplo, 110 a 130°C. La acetilación puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica o, preferiblemente, a presión elevada, tal como, por ejemplo, a 200 a 3.000 kPa.

15 El uso de la invención se caracteriza, preferiblemente, porque A^1 en cada caso independientemente está presente en una proporción de más de 60% en moles, más preferiblemente en una proporción de más de 80% en moles, en base a la totalidad de las unidades estructurales de la fórmula $-[A^1O]_n$, en la forma de $-C_2H_4-$, A^2 en cada caso independientemente está seleccionada entre alquilo de C_1-C_4 , k es un número entero desde 1 hasta 3 y l en cada caso independientemente es un número entero desde 2 hasta 100.

20 Los macromonómeros de poliéter (B) así seleccionados tienen la ventaja que, teniendo en cuenta el componente de óxido de polialquileno, son altamente solubles en agua y muestran un buen efecto dispersante.

25 El uso de la invención se caracteriza, preferiblemente, porque el macromonómero de poliéter (B) tiene un peso molecular dentro del intervalo de desde 700 hasta 15.000 g/mol, preferiblemente desde 1500 hasta 10.000 y más preferiblemente desde 3000 hasta 8000 g/mol. Una ventaja es que puede obtenerse un efecto dispersante aceptable y bajas viscosidades en la aplicación.

30 El uso de la invención se caracteriza, preferiblemente, porque la relación molar de monómero de ácido (A) a macromonómero de poliéter (B) es desde 20/1 hasta 1/1, preferiblemente 15/1 a 1,5/1 y más preferiblemente desde 10/1 hasta 3/1. Especialmente en el caso de pesos moleculares relativamente altos del macromonómero de poliéter (B), son ventajosas fracciones relativamente altas de monómero de ácido (A), con el fin de compensar la alta masa de macromonómero de poliéter (B) mediante la presencia de un mayor número de los grupos aniónicos denominados de anclaje, los cuales son capaces de reaccionar con la superficie del cemento, más particularmente con los iones calcio. Se preferencia particular a un peso molecular de macromonómero de poliéter (B) dentro del intervalo de desde 3000 hasta 8000 g/mol y una relación molar de monómero de ácido (A) a macromonómero de poliéter (B) de 13/1 a 3/1, especialmente de manera preferible de 10/1 a 5/1.

35 El uso de la invención se caracteriza, preferiblemente, porque el copolímero se obtiene mediante polimerización de radicales en la presencia del monómero de ácido etilénicamente insaturado (A) y del macromonómero de poliéter etilénicamente insaturado (B), de manera tal que en total al menos el 45% en moles, preferiblemente al menos 80% en moles, de todas las unidades estructurales del copolímero se han producido mediante la copolimerización del monómero de ácido (A) y el macromonómero de poliéter (B).

40 Igualmente, es posible para otros monómeros etilénicamente insaturados (C) ser igualmente copolimerizados. Los comonómeros adecuados son compuestos etilénicamente insaturados que pueden ser copolimerizados mediante radicales con los comonómeros (A) y (B). Los ejemplos incluyen los siguientes: ésteres de alquilo de C_1-C_{10} de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, más particularmente de ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, compuestos vinilaromáticos tales como, en particular, estireno y α -metilestireno, α -olefinas tales como, en particular α -olefinas de $C_{12}-C_{20}$, adicionalmente cloruro de vinilo, acrolonitrilo y N-vinilpirrolidona. Los ejemplos preferidos de ésteres de alquilo de C_1-C_{10} de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y (met)acrilato de 2-etil hexilo. Particularmente preferidos son los ésteres de alquilo de C_1-C_{10} de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, más particularmente de ácido acrílico.

50 Además de los copolímeros usados en la presente invención, el dispersante puede comprender igualmente otros ingredientes de formulación tales como adyuvantes reológicos (por ejemplo, éteres de celulosa o éteres de almidón) y/o polvos de polímero redispersables, desespumantes, retenedores de aire, etc., igualmente, es posible usar otros éteres de policarboxilato en formulaciones, u otros superplastificantes tales como lignosulfonatos o sulfonatos de melanina.

La invención se refiere igualmente a mezclas de materiales de construcción que comprenden aglomerantes inorgánicos, preferiblemente cemento, y un dispersante para aglomerantes inorgánicos, que comprenden los usados en la reivindicación 1.

5 El aglomerante inorgánico o los aglomerantes inorgánicos de la presente invención está o están preferiblemente seleccionados entre cementos, más particularmente cementos portland y cementos de aluminato, entre sulfato de α -calcio hemihidrato, sulfato de β -calcio hemihidrato, anhidrita y cal, entre escorias, más particularmente escoria de alto horno, arena de escoria, arena de escoria molida, escoria fósforosa electrotérmica y escoria de acero inoxidable, entre aglomerantes puzolánicos, más particularmente cenizas finas, preferiblemente ceniza volante de lignito y ceniza volante de carbón mineral, microsílíce, metacaolín, puzolanas naturales, más particularmente tufa, tras y ceniza volcánica, zeolitas naturales y sintéticas, pizarra bituminosa calcinada y mezclas de estos.

10 Es posible secar los dispersantes de la invención mediante procedimientos de secado convencionales tales como secado por pulverización, por ejemplo, e incorporar los productos resultantes, ampliamente libres de agua, dentro de aglomerantes inorgánicos. Los morteros secos obtenidos de esta forma pueden usarse sobre el propio sitio de construcción mediante mezclado con pastones con agua (sin adición de superplastificantes). La cantidad de dispersante de la invención que se agrega está típicamente dentro del intervalo de desde 0,1 hasta 1% en peso, en base al aglomerante o aglomerantes inorgánicos, preferiblemente 0,2 al 0,6% en peso. Los morteros secos incluyen, frecuentemente, adyuvantes reológicos tales como éteres de celulosa y/o polvos de polímero redispersables, desespumantes, retenedores de aire, etc.

Ejemplos

20 1. Procedimiento experimental general para preparación de monoalcoholes de poliéter ramificados de la fórmula estructural general (II) (HO- V_kL_{k+1}):

Un matraz de 2 litros con embudo de goteo, agitador mecánico y condensador de reflujo se cargó con una solución del metilpolietileno glicol correspondiente (véase Tabla 1) en 1177 ml de dioxano. Se agregaron con agitación 40 g de granulos de KOH. Esta carga inicial se calentó a 105°C y se agregó la cantidad requerida de epíclorhidrina (correspondiente a la Tabla 1), en solución en dioxano, durante un periodo corriente de 30 minutos. Después de esto, la solución de reacción se agitó a 105°C durante 17 horas y, a continuación, se enfrió a temperatura ambiente. El cloruro potásico formado se separó por filtración, y el disolvente se eliminó bajo presión reducida a 3,5 kPa. Se obtuvieron diez tipos diferentes de monoalcoholes de poliéter ramificados de la fórmula estructural general (II) (HO- V_kL_{k+1}), los cuales o bien se hicieron reaccionar directamente para proporcionar macromonómeros de poliéter (B) de la fórmula estructural general (I) (E- V_kL_{k+1}) o bien, como en el caso de la muestra 10, se alcoxilaron con 10 equivalentes de óxido de etileno (espaciador) o bien, como en el caso de la muestra 4, se transformaron en un derivado de amina (fórmula general (NH(R))- V_kL_{k+1}) con sustitución del grupo hidroxilo por un grupo NH₂.

30 En este caso, la aminación se llevó a cabo tal como sigue (aminación para macromonómero 4): Para llevar a cabo la aminación, se introdujeron en un recipiente autoclave 1 mol del monoalcohol ramificado y un catalizador (25 g). El catalizador contiene Ni, Co, Cu, Al₂O₃ y Sn sobre grafito (Patente US 2011/0137030).

Dentro del autoclave se hizo fluir nitrógeno con el fin de evitar la oxidación del catalizador. Igualmente, se introdujeron 42,6 g de amoníaco dentro del autoclave, y se fijó la presión parcial de hidrógeno deseada a 4000 kPa, a temperatura ambiente. La reacción se inició mediante calentamiento, y el inicio de la reacción se especificó que sería al alcanzarse una temperatura de 214°C. Después de esto, el producto de reacción se dejó reposar con agitación a 210°C durante otras 10 horas. La descarga procedente del experimento se liberó de trazas del catalizador mediante una filtración a presión. Esto proporcionó 28 g de la amina ramificada 4.

Reacción con óxido de etileno (alcohol modificado con espaciador para macromonómero 10). Se pesaron monoalcohol ramificado (1 equiv.) y metóxido potásico (1 equiv.) y se agitaron sobre un evaporador rotatorio a una presión de aproximadamente 2 kPa durante 120 minutos a 90°C, y se extrajo el metanol formado en esta reacción.

45 Esta solución de reacción se transfirió al reactor, el cual había sido previamente secado, y el reactor se cerró y la atmósfera se hizo inerte con nitrógeno a 0,5 kPa, tres veces. Esta carga se calentó posteriormente a 120°C con agitación y se fijó una presión de nitrógeno preliminar de 0,35 kPa. A continuación, bajo control de masas, se dosificaron 0,1 equivalente de óxido de etileno, en el transcurso de 20 minutos. Después del inicio de la reacción, bajo control de masas, se dosificaron otros 9,9 equivalentes de óxido de etileno, en el transcurso de 420 minutos. Después del final de la dosificación, la carga se agitó a 120°C durante otros 420 minutos. La carga se enfrió a 80°C y se hizo fluir nitrógeno (aproximadamente 0,5 m³/h) dentro de la conducción sin gas durante 30 minutos, y el producto de color amarillento, claro, se extrajo del reactor. El rendimiento es cuantitativo.

2. Procedimiento experimental general para preparación de macromonómeros de poliéter (B) de la fórmula estructural general (I) (E- V_kL_{k+1}):

55 2.1 Vinilación del alcohol vinílico mediante reacción de los monoalcoholes de poliéter ramificados con acetileno

5 Un autoclave de 2,5 litros se cargó con 1 mol del monoalcohol de poliéter ramificado y 10 g de KOH, y esta carga inicial se hizo inerte mediante flujo de nitrógeno (200 kPa) y, después de esto, se calentó a 120°C. A continuación, se inyectó acetileno con una presión de 2000 kPa y la mezcla de reacción se agitó a 120°C y 2000 kPa hasta recogerse un total de 26 g de acetileno. Después de esto, se enfrió a temperatura ambiente y se dejó reposar y el residuo, después de calentamiento a 60°C durante 3 horas con agitación, se desgasificó y, a continuación, se retiró del autoclave. La conversión es cuantitativa. Puede hacerse una comparación, en particular, con la muestra 5 de la Tabla 1.

2.2 Reacción con cloruro de metacrililo del éster metacrílico

10 Se fundió 0,01 mol del macroalcohol ramificado respectivo de la Tabla 1 (producto del metilpolietileno glicol y epíclorhidrina respectivo) en un matraz de fondo redondo a 80°C. Lentamente, se agregaron 0,04 mol de trietilamina y 600 ppm de p-metoxifenol. A continuación, se agregaron 0,03 mol de trietilamina, gota a gota, y la mezcla se agitó a 80°C durante 6 horas.

Después de enfriamiento, el material sólido se disolvió en 50 ml de THF y el precipitado se aisló mediante filtración. A continuación, se agregaron 30 ml de solución de HCl 0,1 N y la fase acuosa se separó.

15 La fase orgánica se liberó del disolvente. Esto proporcionó el macromonomero con una selectividad del 97% (determinada mediante HPLC y RMN).

2.3 Reacción con anhídrido metacrílico del éster metacrílico

20 Se fundió 0,1 mol del monoalcohol ramificado respectivo de la Tabla 1 (producto del metilpolietileno glicol y epíclorhidrina respectivo) en un matraz a 90°C. Después de la adición de 0,1 mol de Na₂CO₃ y 0,0013 mol de hidroxitolueno butilado, se agregaron 0,27 ml de anhídrido metacrílico, gota a gota. La mezcla se agitó durante 4 horas. A continuación, se agregaron 300 ml de agua y se inició la agitación a 60°C durante 1 hora. La solución se ajustó con H₃PO₃ a pH 6. El ácido metacrílico en exceso se extrajo mediante agitación con agua o se separó mediante filtración sobre óxido de aluminio básico. Esto proporcionó el macromonomero deseado con una selectividad de más del 96% (HPLC y RMN).

25 Tabla 1: Datos de los macromonomeros de poliéter (B)

Macromonomero de poliéter (B) (No.)	1a	1b	2	3	6	7	8	9	10 ¹⁾	4 ²⁾	5
Longitud de cadena lateral (g/mol) de los metilpolietileno glicoles usados (= HO-L) y cantidad en mol	750 g/mol [0,667 mol]	750 g/mol [0,667 mol]	2000 g/mol [0,667 mol]	750 g/mol [0,455 mol] + 2000 g/mol [0,455 mol]	2000 g/mol [0,247]	350 g/mol [1,429 mol]	350 g/mol [0,445 mol] + 705 g/mol [0,455 mol]	350 g/mol [1,429 mol]	750 g/mol [0,667 mol]	750 g/mol [0,667 mol]	350 g/mol [1,429 mol]
Epíclorhidrina	0,583 mol	0,583 mol	0,583 mol	0,796 mol	0,216 mol	1,072 mol	0,796 mol	1,250 mol	0,583 mol	0,583 mol	1,250 mol
Peso molecular (determinado mediante GPC)	1844 g/mol	1844 g/mol	4057 g/mol	4481 g/mol	6550 g/mol	1611 g/mol	1636 g/mol	1612 g/mol	2284 g/mol	1844 g/mol	1864 g/mol
Grupo polimerizable E	Ester metacrílico								Metacrilamida	Éter vinílico	
1) Después de la reacción del metilpolietileno glicol con epíclorhidrina, el monoalcohol ramificado se alcoxiló con 10 equivalentes de óxido de etileno. 2) Después de la reacción del metilpolietileno glicol con epíclorhidrina, el monoalcohol ramificado se hidroximinó. 1a y 2-10: éster preparado a partir de anhídrido metacrílico 1b: éster preparado a partir de cloruro de metacrililo.											

Polimerización de los macromonómeros de poliéter (B) con ácido metacrílico (monómero de ácido A):

5 Un reactor de vidrio de doble pared Büchi se cargó con 46 g de agua y esta carga inicial se calentó a 60°C con atmósfera de nitrógeno. A continuación, durante un período de 4 horas, se agregaron gota a gota una solución de 0,01 mol del macromonómero correspondiente y la cantidad correspondiente de ácido metacrílico (Tabla 2). El iniciador (persulfato sódico) se dosificó durante el transcurso de 4,5 horas en forma de una solución acuosa al 7% con 3% en moles, en base a la cantidad de dobles enlaces polimerizables (cantidad de macromonómero + cantidad de ácido metacrílico). Después de la polimerización durante una hora, la solución de polímero se enfrió y neutralizó a un pH de 6,5 con solución de hidróxido sódico acuosa. La solución de polímero se diluyó, proporcionando un contenido en sólidos del 30%.

10 Polimerización de los macromonómeros de poliéter (B) con ácido acrílico (monómero de ácido A):

15 Un reactor de vidrio equipado con agitador, electrodo de pH y un cierto número de dispositivos complementarios, se cargó con 40 g de agua desionizada y 0,1 mol del macromonómero correspondiente y esta carga inicial se llevó a una temperatura de inicio de polimerización de 15°C. Después de esto, en un recipiente de suministro separado, se mezcló la cantidad requerida de ácido acrílico (véase Tabla 1) con 16 g de agua (solución A): En paralelo con esto, se preparó una solución con una concentración al 6% de Brüggolit® E 01(solución B). Con agitación y enfriamiento, se agregaron, primeramente 0,24 g de ácido 3-mercaptopropiónico, 0,012 g de Fe₂(SO₄)₃ y 0,64 g de una solución al 30% de concentración de H₂O₂ acuoso. Al mismo tiempo que esto, se comenzó la adición de las soluciones A y B. La solución A se agregó a un caudal medido de 24 ml/h, la solución B se agregó a un caudal de 15,2 ml/h hasta que la solución estuvo libre de peróxido. A continuación, la solución de polímero obtenida se ajustó a un pH de 6,5 con solución de hidróxido sódico acuosa a una concentración del 50%. La solución de polímero se diluyó con agua hasta alcanzar un contenido en sólidos del 30%. En la Tabla 2 se resumen los resultados de las copolimerizaciones.

Tabla 2: Copolímeros de (A) y (B)

Copolímero	Macromonómero (B)	(B) (mol) / (A) (mol) (tipo* de (A))	M _w [g/mol]
1	1 ^a	1/5 (MAS)	21.000
2	2	1/7 (MAS)	27.000
3	3	1/7 (MAS)	25.000
5	5	1/8 (AS)	33.000
6	6	1/7 (MAS)	25.000
7	7	1/5 (MAS)	29.000
8	8	1/5 (MAS)	18.000
9	9	1/5 (MAS)	18.000
10	10	1/5 (MAS)	18.000
11	1 ^a	1/1/5 (HEMA/MAS)	21.000
12	1b	1/12 (MAS)	23.000
13	1b	1/20 (MAS)	17.000
14	1b	1/12 (MAS)	20.000
15	1b	1/12 (MAS)	45.000
16	1b	1/12 (MAS)	24.000

* Abreviaturas para tipo de monómero de ácido (A):
AS : Acido acrílico
MAS: ácido metacrílico
HEMA: Metacrilato de hidroxietilo

Ensayos de mortero

5 Los ensayos de mortero se llevaron a cabo de acuerdo con la norma DIN EN 1015-3. El cemento usado en la presente invención fue un cemento Karlstadt de Schwenk- En los experimentos, se usó una relación arena/cemento de 2,2. En este caso, se usó una mezcla de 70% de arena convencional (Nomensand GmbH, Beckum) y 30% arena de cuarzo. La relación agua/cemento se estableció siempre en 0,43. La adición del superplastificante está indicada en % en peso de sólido, en base al cemento.

Tabla 3: Resultados de morteros con cemento Karlstadt

Copolímero	Proporción de adición	Esparcido del asentamiento (cm)		
		0 min	10 min	30 min
Glenium® ACE 440	0,17	24,2	25,9	25,6
1	0,23	23,4	21,6	19
2	0,18	23,5	23,3	21,7
3	0,22	24,5	23,1	21,3
5	0,21	23,7	22,1	19,2
6	0,18	23,5	23,3	21,7
7	0,4	23,8	24,2	21,8
8	0,21	23,6	25,2	25
9	0,32	23,9	24,1	22,7
10	0,33	23,8	23,3	23,2
11	0,33	23,7	24,1	23,8
12	0,25	25	23,3	20,4
13	0,3	24,5	24,8	23,8
14	0,3	24	25,2	23,98
15	0,32	24,4	24,1	22,7
16	0,25	25	23,3	20,4

Glenium ACE 440, es, para comparación, un éter de policarboxilato con los monómeros de ácido acrílico, ácido maléico e hidroxibutil vinil éter etoxilado (cadena lateral lineal). Está disponible de BASF Construction Chemicals Italia Spa.

10 La proporción de adición del superplastificante en la Tabla 3 está indicada en % en peso de sólido, en base al cemento. A la vista de estos resultados, resulta evidente que la cantidad de agua requerida para plastificar un mortero hasta un esparcido de asentamiento particular, se reduce drásticamente mediante la adición de estos polímeros. Si no se agrega el superplastificante, es necesaria una relación de agua/cemento (a/c) de 0,55, para obtener un esparcido del asentamiento de 23-25 cm.

15 Los superplastificantes con ramificaciones de cadenas laterales, comparados con los de cadenas laterales lineales (experimento comparativo con Glenium® ACE 440), requieren una fracción de ácido acrílico mayor, con el fin de lograr una plastificación similar.

Se llevaron a cabo otros ensayos de morteros con cemento Monselice con un cono tal como se describe en la norma DIN EN 1015-3. En la Tabla 4 se indican los resultados y los flujos.

Los materiales y fórmulas de morteros usados fueron tal como se indica a continuación:

20 Cemento : Monselice CEM I 52.5 R
 agua/cemento = 0,42-0,44

arena/cemento = 3 (arena convencional (Normensand GmbH, Beckum))

Todos los polímeros se usaron como soluciones al 20% de concentración, formulados con desespumante (fosfato de tributilo al 4% en peso, en base a los sólidos del copolímero).

Tabla 4: Resultados de morteros con cemento Monselice

Copolímero, No	Agua/cemento	% en peso de sólidos de copolímero en base al cemento	Flujo [cm]	
			0 min	30 min
Glenium® ACE 440	0,44	0,24	131	131
6	0,44	0,60	133	100
2	0,44	0,32	129	97
1	0,44	0,32	127	95
Glenium® ACE 440	0,42	0,24	110	112
7	0,42	0,60	114	100
8	0,42	0,36	112	105
10	0,42	0,44	110	103
9	0,42	0,40	108	93

Glenium ACE 440, es un éter de policarboxilato con los monómeros de ácido acrílico, ácido maléico e hidroxibutil viinil éter etoxilado. Está disponible de BASF Construction Chemicals Italia Spa.

5

Ensayos de hormigón, incluyendo mediciones de la viscosidad plástica

El cemento usado para las mediciones de viscosidad fue CEM I 52.5 de Monselice y otro cemento CEM I 52.5. Se usó el diseño de mezcla siguiente:

	Arena 0-4	1050 kg/m ³
10	Grava 8-12	770 kg/m ³
	Cemento tipo I 52.5	400 kg/m ³
	Agua	150 kg/m ³

15 La temperatura ambiente fue de 20°C y los superplastificantes se usaron en la forma de soluciones al 20% de concentración, formulados con 4% en peso de de desespumante (fosfato de tributilo) en base a los sólidos del superplastificante.

Con el fin de obtener resultados comprobables, la cantidad de aditivo se calculó de manera tal que todos hormigones frescos dieran un asentamiento de 22 a 24 cm después de 5 minutos, de acuerdo con la norma DIN EN 12350. Las relaciones agua/cemento se fijaron a 0,45 y la medición se llevó a cabo después de 5 minutos y después de 20 minutos. En las Tablas 5a (cemento Monselice) y 5b se resumen los resultados.

20 A parte de la plastificación, otro factor significativo para el uso tal como se estipula, es la viscosidad del hormigón fresco. La viscosidad es una medida de las propiedades de bombeabilidad y procesamiento del hormigón fresco. Los valores bajos para la viscosidad dan como resultado mejores propiedades de procesamiento y, en consecuencia, mejor bombeabilidad [Sliding pump rheometer: A method to establish the flow properties of viscous media in pipelines, Thesis by Dr Knut Jens Kasten, TU Dresden. Shaker Verlag, 1st edn. (July 2010)]. Las viscosidad plásticas del
 25 hormigón fresco se midieron en un reómetro IKAR (referencia: E.P. Koehler, D.W. Fowler (2007), "ICAR Mixture Proportioning Procedure for SCC" International Center for Aggregates Research, Austin, TX).

Tabla 5a: Flujo del asentamiento y viscosidades plásticas con Montselice CEM I 52.5 R

Copolímero	% en peso de sólidos de copolímero en base al cemento	Contenido de poros de aire (%)	Asentamiento (cm) Flujo del asentamiento (cm)		Viscosidad plástica μ (Pa's)
			5 min	20 min	
Glenium [®] ACE 440	0,24	1,9	23	23	184
			43	-	
1	0,35	-	24	23,5	151
			52	50	
2	0,3	1,9	22	21	152
			38	35	
6	0,42	1,8	23	23,5	147
			54	47	
10	0,46	2,3	21	16	128
			-	-	
8	0,36	2,0	23,5	23,5	140
			46	46	
9	0,4	2,1	24	24	136
			50	47	

Glenium ACE 440, es un éter de policarboxilato con los monómeros de ácido acrílico, ácido maléico e hidroxibutil viinil éter etoxilado. Está disponible de BASF Construction Chemicals Italia Spa.

Tabla 5b: Flujo del asentamiento y viscosidades plásticas con Montselice CEM I 52.5 R

Copolímero	% en peso de sólidos de copolímero en base al cemento	Contenido de poros de aire (%)	Asentamiento (cm) Flujo del asentamiento (cm)		Viscosidad plástica μ (Pa's)
			5 min	20 min	
Glenium [®] ACE 440	0,18	2,1	23,5	19	273
			46	30	
1	0,33	2,4	23	14	170
			37	-	
2	0,21	2,8	23,5	12	187
			43	-	

5 Los superplastificantes comerciales son frecuentemente polímeros ramificados con cadenas laterales de polietileno glicol lineales (cadenas laterales PEG). Sin embargo, cuando se usan como reductores de agua, estos superplastificadores dan lugar a viscosidades plásticas relativamente altas sobre la parte del hormigón fresco. Esto les hace más difícil bombear el hormigón fresco y de introducirlo en moldes.

10 El uso de los dispersantes plastifica los hormigones y hace posible, en particular, obtener viscosidades de hormigón bajas. Tal como resulta obvio a partir de la comparación de Glenium[®] ACE 440 con los copolímeros usados en la invención, representan una buena posibilidad para la preparación de hormigones frescos que tienen bajas viscosidades, incluso en el caso de valores de agua/cemento relativamente bajos. Igualmente, es de señalar que la visco-

idad del hormigón sin superplastificante añadido no podría medirse adecuadamente, puesto que, debido a la falta de plasticidad, tendrían, por otra parte, que usarse en este caso valores de agua/cemento mucho más altos.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un copolímero para la dispersión de aglomerantes inorgánicos, comprendiendo el copolímero como comonómeros en forma copolimerizada:

(A) al menos un monómero de ácido etilénicamente insaturado,

5 (B) al menos un macromonómero de poliéter ramificado, etilénicamente insaturado, de fórmula general $E-V_kL_{k-1}$, en la que

E es una unidad estructural etilénicamente insaturada la cual comprende al menos una unidad estructural éter, éster carboxílico o carboxamida

V es una unidad estructural ramificada de la fórmula $-CH(CH_2O-)_2$, y

10 L es una unidad estructural lineal de la fórmula $[A^1O]_1-A^2$, en la que

A^1 en cada caso independientemente está seleccionada entre alquileno de C_2-C_{10} , arileno de C_6-C_{10} y/o aralquileno de C_7-C_{10} , preferiblemente $-C_2H_4-$,

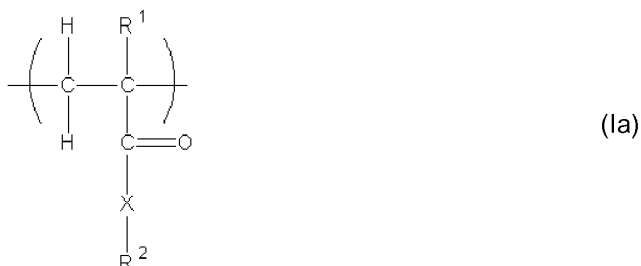
A^2 en cada caso independientemente está seleccionada entre alquilo de C_1-30 , cicloalquilo de C_3-C_{10} , arilo de C_6-30 y/o aralquilo de C_7-C_{30} , preferiblemente alquilo de C_1-C_4 ,

15 k es un número entero desde 1 hasta 7, preferiblemente desde 1 hasta 3, y

l en cada caso independientemente es un número entero desde 1 hasta 350, preferiblemente desde 2 hasta 100, más particularmente desde 5 hasta 70 y muy preferiblemente desde 7 hasta 17.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aglomerante inorgánico está seleccionado entre cementos, más particularmente cementos portland y cementos de aluminato, entre sulfato de α -calcio hemihidrato, sulfato de β -calcio hemihidrato, anhidrita y cal, entre escorias industriales y sintéticas, más particularmente escorias de alto horno, arena de escoria, arena de escoria molida, escoria fosforosa electrotérmica y escoria de acero inoxidable, entre aglomerantes puzolánicos, más particularmente cenizas finas, preferiblemente ceniza volante de lignito y ceniza volante de carbón mineral, microsílíce, metacaolín, puzolanas naturales, más particularmente tufa, tras y ceniza volcánica, zeolitas naturales y sintéticas, pizarra bituminosa calcinada y mezclas de estos.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el al menos un monómero de ácido etilénicamente insaturado copolimerizado (A) está presente en el copolímero en la forma de una de las unidades estructurales (la) a (ld) siguientes:



30 en la que

R^1 en cada caso independientemente está seleccionado entre H, un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado y/o ramificado,

X en cada caso independientemente está seleccionado entre un enlace sencillo, $-NH-(C_mH_{2m})-$ y/o $-O-(C_mH_{2m})-$, en la que m es un número entero desde 1 hasta 4,

35 R^2 en cada caso independientemente está seleccionado entre $-OM_{1/q}$, $-SO_3M_{1/q}$, $-PO_3M_{2/q}$, $-O-PO_3M_{2/q}$, $-C_6H_4-SO_3M_{1/q}$, $-C_6H_4-PO_3M_{2/q}$ y/o $-C_6H_4-OPO_3M_{2/q}$, en las que M está seleccionada entre H, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio y/o metales de la primera serie de transición, y q representa el número de la carga de M, con la condición de que R^2 esté representada por $-OM_{1/q}$ si X es un enlace sencillo;

6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el copolímero comprende, como comonomero adicional en forma copolimerizada, un macromonomero de poliéter no ramificado de fórmula general E-L, en la que E y L tienen los significados dados anteriormente.
- 5 7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la unidad estructural E, en cada caso independientemente, está seleccionada entre una unidad éter de vinilo, éter de alilo, éter de isoprenilo, éster (met)acrílico, (met)acrilamida, monoéster maléico y/o monoamida maléica.
- 10 8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la unidad estructural etilénicamente insaturada E, está presente en la forma de E^{*}-S, en la que E^{*} en cada caso independientemente está seleccionado entre una unidad éter de vinilo, éter de alilo, éster (met)acrílico y/o monoéster maléico y S es una unidad poli(alquilenoglicol -[A³O]_m-, en la que A³ en cada caso independientemente está seleccionada entre alquilenoglicol de C₂-C₁₀, arileno de C₆-C₁₀ y/o aralquilenoglicol de C₇-C₁₀, siendo A³ preferiblemente -C₂H₄- y m en cada caso independientemente es un número entero desde 1 hasta 50, preferiblemente desde 2 hasta 40, especialmente preferiblemente desde 5 hasta 25.
- 15 9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque**
 A¹ en cada caso independientemente está presente en una proporción de más de 60% en moles, en base a todas las unidades estructurales de la fórmula -[A¹O]_l, en la forma de -C₂H₄-,
 A² en cada caso independientemente está seleccionada entre alquilo de C₁-C₄,
 k es un número entero desde 1 hasta 3, y
 l en cada caso independientemente es un número entero desde 2 hasta 100.
- 20 10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el macromonomero de poliéter ramificado (B) tiene un peso molecular dentro del intervalo de desde 700 hasta 15.000 g/mol, preferiblemente desde 1500 hasta 10.000 g/mol y más preferiblemente desde 3000 hasta 8000 g/mol.
- 25 11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la relación molar de monómero de ácido (A) a macromonomero de poliéter (B) es desde 20/1 hasta 1/1, preferiblemente 15/1 a 1,5/1 y más preferiblemente desde 10/1 hasta 3/1.
- 30 12. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el copolímero se obtiene mediante polimerización de radicales en la presencia del monómero de ácido etilénicamente insaturado (A) y del macromonomero de poliéter etilénicamente insaturado (B), de manera tal que en total al menos 45% en moles, preferiblemente al menos 80% en moles, de todas las unidades estructurales del copolímero se han producido mediante copolimerización del monómero de ácido (A) y del macromonomero de poliéter (B).
13. Mezcla de material de construcción que comprende aglomerantes inorgánicos, preferiblemente cemento, y un dispersante para aglomerantes inorgánicos, que comprende un copolímero tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.