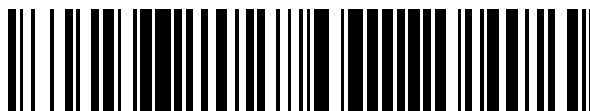


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 927**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 24/22 (2006.01)

C04B 24/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2012 PCT/EP2012/064969**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2013 WO13020862**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2012 E 12740989 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2742013**

54 Título: **Proceso para el secado de dispersantes del hormigón**

30 Prioridad:

10.08.2011 EP 11177136

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

11.05.2017

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**GALLEGOS, PEDRO;
ARANCIBIA, LILI;
OLIVARES, HUGO;
CROQUEVIELLE, ERNESTO y
HAACK, THOMAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 611 927 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

5 Proceso para el secado de dispersantes del hormigón

La invención se refiere a procesos para la producción de dispersantes sólidos para una composición aglutinante hidráulica, a los dispersantes sólidos obtenidos de acuerdo con tales procesos y a los usos de los mismos.

10 Estado de la técnica

15 Los dispersantes son aditivos importantes para las composiciones aglutinantes hidráulicas, tales como cementos. Se añaden para mejorar la trabajabilidad de las composiciones aglutinantes hidráulicas y las propiedades mecánicas del hormigón resultante. Una clase importante de dispersantes son los fluidificantes, denominados también plastificantes. Los fluidificantes se añaden para reducir el contenido de agua de las composiciones aglutinantes hidráulicas. Reduciendo el contenido de agua, pueden obtenerse hormigones con propiedades mecánicas mejoradas tales como resistencia a la presión e impermeabilidad frente a líquidos. Los dispersantes típicos con propiedades fluidificantes son polímeros orgánicos. En la producción de hormigón, los sulfonatos de melamina, los naftaleno sulfonatos, los sulfonatos de lignina o los derivados de los mismos son fluidificantes bien conocidos. Estos dispersantes aumentan en gran medida el flujo inicial de las composiciones de mortero después de las preparaciones. Sin embargo, tienden a disminuir el flujo poco después, por ejemplo después de aproximadamente 20 30 minutos o 60 minutos. De esta manera, tienen un uso limitado para aplicaciones a gran escala, en las cuales se requiere una buena trabajabilidad del mortero durante un periodo de tiempo prolongado.

25 En los últimos años, ha surgido una nueva clase de dispersantes altamente eficaces con propiedades fluidificantes, que son polímeros orgánicos en forma de peine con un esqueleto de policarboxilato. El esqueleto de policarboxilato está unido covalentemente a las cadenas laterales mediante enlaces de éter, éster o amida. Las cadenas laterales normalmente comprenden grupos poliéter. Tales dispersantes se denominan también policarboxilato éteres o ésteres (PCE) o superfluidificantes. Se han descrito modificaciones y derivados, que confieren propiedades específicas a las diversas composiciones aglutinantes hidráulicas.

30 La industria de la construcción requiere grandes cantidades de tales superfluidificantes de polímero en forma de peine para el hormigón. Los polímeros en forma de peine se sintetizan en solución acuosa. En el mercado están disponibles soluciones acuosas que comprenden aproximadamente un 40 % de polímeros en forma de peine.

35 Tales polímeros en forma de peine son altamente hidrófilos. Tras la retirada del agua de una solución acuosa de polímero en forma de peine, se obtiene una composición cerosa o similar a un jarabe. Tal composición cerosa no es muy adecuada para aplicación técnica porque la trabajabilidad es baja y la división y distribución del polímero en una composición de cemento es difícil y consume tiempo.

40 Para transporte o almacenamiento, sería deseable por tanto proporcionar tales superfluidificantes en un estado sólido seco tal como un polvo o un granulado. En vista de las elevadas cantidades totales de superfluidificante requeridas para la producción de hormigón, un superfluidificante sólido reduciría significativamente el coste para el transporte y almacenamiento, y facilitaría la manipulación.

45 En la técnica anterior, se han descrito diversos enfoques para obtener composiciones de polímero en forma de peine sólido seco.

50 El documento US 2006/0229388 A1 describe el problema de secar dispersantes de cemento de tipo ácido policarboxílico. Como una solución, sugiere incluir modificaciones de polialquilenimina específicas en la estructura química de los polímeros en forma de peine. Sin embargo, tales modificaciones químicas son problemáticas, porque afectan a las propiedades del polímero en forma de peine, requieren complicados procesos de síntesis orgánica y no son aplicables para todos los tipos de superfluidificantes de polímero en forma de peine.

55 El documento EP 1829839 A1 divulga la preparación de un dispersante de cemento basado en ácido policarboxílico en polvo, en el que el proceso de secado se realiza con una mezcla de un polímero en forma de peine con un polvo inorgánico. Además, se añade sílice durante el proceso de secado. Nuevamente, se requieren modificaciones químicas específicas de los polímeros en forma de peine, en concreto modificaciones poliamida-poliamina. Aparte de esto, los aditivos inorgánicos y la sílice en la composición de polímero en forma de peine seco puede afectar a la 60 composición de cemento.

65 El documento US 6.437.027 B1 sugiere un proceso para producir un dispersante en polvo, en el que se añade un agente reductor, específicamente sales de sulfito, nitrito y tiosulfato, a un polímero en forma de peine, y en el que el polímero en forma de peine comprende modificaciones químicas específicas.

Como se ha mencionado anteriormente, se usan naftaleno sulfonatos como dispersantes para las composiciones

aglutinantes hidráulicas para que sus propiedades fluidificantes mejoren el flujo inicial. Se sabe también en la técnica que algunas dispersiones poliméricas pueden secarse si se mezclan con tales condensados de naftaleno sulfonato. Tales procesos se divulgan en los documentos DE 2049114, DE 3143070 o WO 03/097721. Las dispersiones poliméricas, denominadas también látex, comprenden partículas sólidas de polímeros insolubles en agua, especialmente polímeros termoplásticos. Las dispersiones poliméricas de polímeros termoplásticos pueden secarse fácilmente. Estas son química y físicamente muy diferentes de los polímeros en forma de peine hidrófilos, solubles en agua.

El documento WO2011/029711 divulga una formulación que contiene a) al menos un componente que tiene propiedades de dispersión y que se selecciona entre polímeros ramificados en forma de peine que tienen cadenas laterales de poliéter, un condensado de naftaleno sulfonato-formaldehído y un condensado de melamina sulfonato-formaldehído y b) un policondensado fosfatizado. Todos los ejemplos de la invención se refieren a formulaciones acuosas líquidas que comprenden el policondensado fosfatizado b) y un sólo dispersante a). Se usa una mezcla de dos dispersantes a) sólo en el ejemplo comparativo C4, pero no produce una solución estable sino un gel.

Problema subyacente de la invención

El asunto de la invención es proporcionar métodos y dispersantes sólidos basados en polímero en forma de peine que superen los inconvenientes mencionados anteriormente. La invención proporcionará un método sencillo y eficaz para proporcionar dispersantes sólidos de polímeros en forma de peine para las composiciones aglutinantes hidráulicas. Los dispersantes y las composiciones tendrán una alta trabajabilidad. Preferentemente, estarán en una forma en la que pueden dividirse y mezclarse fácilmente, preferentemente un polvo fino. El dispersante de polímero en forma de peine tendrá buenas propiedades fluidificantes en composiciones aglutinantes hidráulicas y confiere propiedades mecánicas ventajosas al hormigón resultante. Específicamente, deberían conferir un buen flujo inicial a una composición de mortero, pero también preservar un buen flujo después de un tiempo prolongado, tal como 30 min o 60 min.

Un problema adicional subyacente de la invención es proporcionar un método para secar tales dispersantes, que se puede usar para un amplio abanico de polímeros en forma de peine. Se evitará la inclusión de aditivos, que no tienen propiedades fluidificantes y que podrían afectar a las composiciones de cemento o al hormigón. Específicamente, se evitarán las modificaciones químicas de los polímeros en forma de peine, que afectan a su estructura y propiedades y que requieren una síntesis orgánica complicada.

Divulgación de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto que el problema subyacente de la invención se supera mediante métodos, dispersantes sólidos y usos de acuerdo con las reivindicaciones. Se muestran realizaciones adicionales de la invención a lo largo de la descripción.

El asunto de la invención es un proceso para la producción de un dispersante sólido para una composición aglutinante hidráulica, que comprende las etapas de

- a) proporcionar al menos un primer polímero, que es un polímero en forma de peine, que tiene un esqueleto polimérico que comprende grupos carboxilo,
- b) proporcionar al menos un segundo polímero, que es un condensado de al menos un compuesto aromático y formaldehído; o un lignosulfonato,
- c) preparar una solución acuosa que comprende el primer y segundo polímero, y
- d) secar por pulverización la solución acuosa para obtener el dispersante sólido.

La invención proporciona un dispersante sólido para una composición aglutinante hidráulica. De acuerdo con la invención, el dispersante sólido está seco. En otras palabras, el contenido de agua es bajo, preferentemente está por debajo del 2 % en peso, por debajo del 1 % en peso o por debajo del 0,5 % en peso. Preferentemente, el dispersante sólido es un polvo.

De acuerdo con la invención, un "dispersante" es un aditivo para una composición aglutinante hidráulica que mejora su trabajabilidad. Específicamente, el dispersante de la invención es un fluidificante o un plastificante. Dado que contiene superfuidificantes de polímero en forma de peine, también es un superfuidificante.

De acuerdo con la invención, una "composición aglutinante hidráulica" es una composición que comprende un aglutinante, que se endurece en presencia de agua. Tales composiciones y aglutinantes los conoce bien un experto en el campo técnico de la construcción. Tales aglutinantes típicamente son aglutinantes inorgánicos. Preferentemente, el aglutinante se selecciona del grupo que consiste en cemento, yeso, preferentemente en forma de yeso anhidro o semianhidro, y cal, especialmente cal viva. Un aglutinante hidráulico especialmente preferido es

cemento. Las composiciones pueden comprender cargas, tales como cenizas volantes, sílice pirógena, finos y cal muerta o cargas de caliza.

5 La composición aglutinante hidráulica comprende al menos un primer polímero que es un polímero en forma de peine. El polímero en forma de peine tiene un esqueleto polimérico que comprende grupos carboxilo. El primer polímero es un dispersante para una composición aglutinante hidráulica. Específicamente, es un fluidificante, más específicamente un superfluidificante. Se sabe en la técnica que tales "superfluidificantes" o "reductores de agua ultra-elevados" pueden conferir una reducción del agua mayor del 20 % a una composición aglutinante hidráulica, tal como cemento.

10 Los superfluidificantes de polímero en forma de peine para composiciones aglutinantes hidráulicas se conocen bien en la técnica. Se supone que los grupos carboxilo del esqueleto son adsorbidos por las partículas de aglutinante, mientras que las cadenas laterales se orientan lejos de las partículas de aglutinante. De esta manera, parece que se confieren propiedades fluidificantes a las partículas de aglutinante por repulsión estérica de las cadenas laterales y, de esta manera, las partículas se alejan unas de otras.

15 En una realización preferida de la invención, el esqueleto del polímero en forma de peine es un ácido policarboxílico y, al menos algunas de las cadenas laterales del polímero en forma de peine, son poliéteres. Preferentemente, los poliéteres son polietilenglicol y/o polipropilenglicol o al menos comprenden unidades estructurales de polietilenglicol o polipropilenglicol.

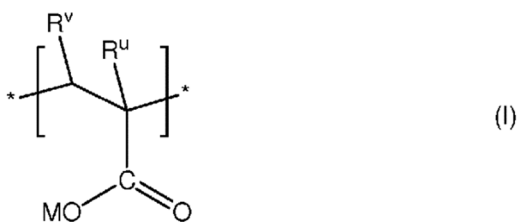
20 Preferentemente, las cadenas laterales están unidas covalentemente al esqueleto de ácido policarboxílico mediante enlaces de éster, éter y/o amida. Tales polímeros en forma de peine se conocen en la técnica como policarboxilato ésteres o policarboxilato éteres (PCE).

25 Preferentemente, el ácido policarboxílico es ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico o un copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico. Además, pueden incluirse otras unidades monoméricas en el esqueleto del ácido policarboxílico, tales como ácidos orgánicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, tales como ácido maleico, o ácidos grasos.

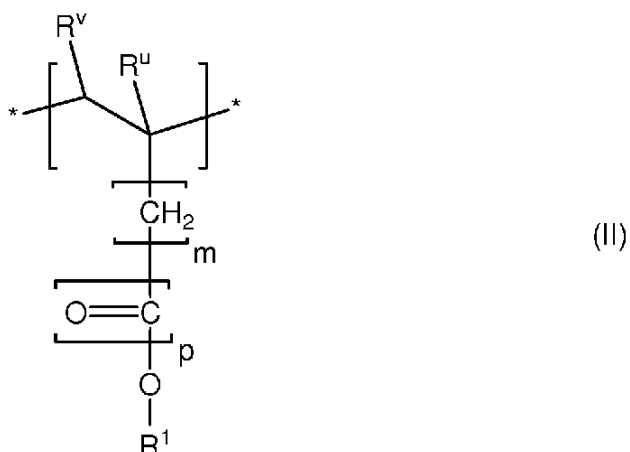
30 El polímero en forma de peine puede proporcionarse en forma de una sal (con grupos carboxilo neutralizados), de un ácido libre o parcialmente neutralizado. Preferentemente, el polímero en forma de peine está neutralizado, o al menos parcialmente neutralizado, porque la solubilidad en solución acuosa es mayor y los grupos carboxilo iónicos son ventajosos para la función dispersante.

35 Preferentemente, el polímero en forma de peine comprende o consiste en:

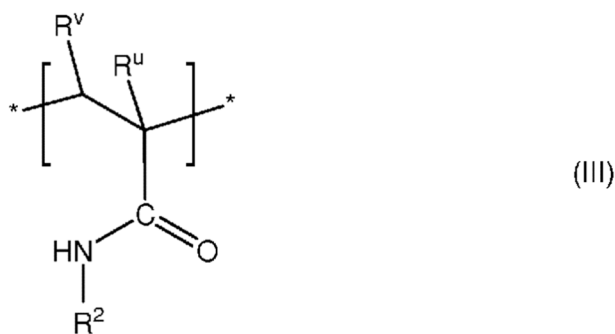
a) a partes molares de una unidad estructural **S1** de Fórmula I



40 b) b partes molares de una unidad estructural **S2** de fórmula II

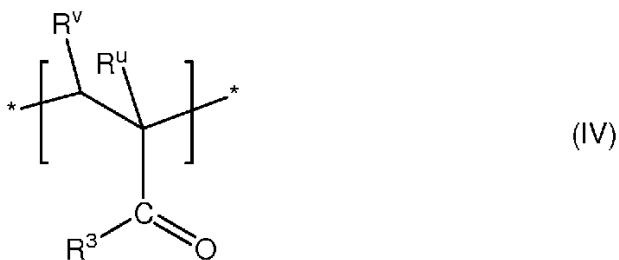


c) c partes molares de una unidad estructural **S3** de fórmula III



5

d) d partes molares de una unidad estructural **S4** de fórmula IV



10 en las que

cada M , independientemente entre sí, representa H^+ , un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo, un ión de metal di- o trivalente, un ión amonio o un grupo amonio orgánico,

15 cada R^u , independientemente entre sí, representa hidrógeno o un grupo metilo,

cada R^v , independientemente entre sí, representa hidrógeno o COOM,
 $m = 0, 1$ o 2 ,

20 $p = 0$ o 1 ,

cada R^1 y cada R^2 , independientemente entre sí, representa alquilo C_1 a C_{20} , -cicloalquilo, -alquilarilo o $-[AO]_n-R^4$,

25 con lo que $A =$ alquileo C_2 a C_4 , R^4 representa H, alquilo C_1 a C_{20} , -ciclohexilo o -alquilarilo,

y $n = 2 - 250$,

cada R^3 , independientemente de los demás, representa NH_2 , $-NR^5R^6$, $-OR^7NR^8R^9$,

en las que R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, representan alquilo C₁ a C₂₀, -cicloalquilo, -alquilarilo o -arilo,

o para un hidroxialquilo- o acetoxietilo-, (CH₃-CO-O-CH₂-CH₂-) o hidroxiisopropilo- (HO-CH(CH₃-CH₂-) o un grupo acetoxiisopropilo (CH₃-CO-O-CH(CH₃)-CH₂-);

o R⁵ y R⁶ juntos forman un anillo del cual forma parte el nitrógeno, para formar un anillo de morfolina o imidazolina,

R⁷ es un grupo alquileo C₂-C₄,

cada R⁸ y R⁹, independientemente entre sí, representan alquilo C₁ a C₂₀, -cicloalquilo, -alquilarilo, -arilo o un grupo hidroxialquilo,

y en las que a, b, c y d representan partes molares de las unidades estructurales **S1**, **S2**, **S3** y **S4** con

$a/b/c/d = (0,1 - 0,9) / (0,1 - 0,9) / (0 - 0,8) / (0,0 - 0,8)$, en particular $a/b/c/d = (0,3 - 0,9) / (0,1 - 0,7) / (0 - 0,6) / (0,0 - 0,4)$ y con la condición de que $a + b + c + d = 1$.

De esta manera, los polímeros en forma de peine con $n = 8 - 200$, más preferentemente $n = 11 - 150$, lo más preferentemente $n = 20 - 70$, resultan ser ventajosos.

En particular, las partes molares de las unidades estructurales **S1**, **S2**, **S3** y **S4** se eligen de la siguiente manera: $a/b/c/d = (0,1-0,9)/(0,1-0,9)/(0-0,5)/(0-0,1)$, preferentemente $a/b/c/d = (0,1-0,9)/(0,1-0,9)/(0-0,3)/(0-0,06)$. Además, se prefieren polímeros en forma de peine con $c + d > 0$.

De acuerdo con una realización ventajosa, R^u representa un grupo metilo, R^v representa hidrógeno, $m = 0$, $p = 1$ y R¹ representa $-[AO]_n-R^4$ con $n = 20 - 70$.

Preferentemente, A en $-[AO]_n-R^4$ representa un alquileo C₂.

Preferentemente, el peso molecular promedio (Pm) del polímero en forma de peine es de 5.000 – 150.000 g/mol, en particular 10.000 - 100.000 g/mol. El peso molecular promedio se mide, en particular, usando cromatografía de permeación en gel (GPC) con polietilenglicol (PEG) como patrón.

En particular, las unidades estructurales **S1**, **S2**, **S3** y **S4** tienen juntas un peso molecular combinado que supone al menos el 50 % en peso, en particular, al menos el 90 % en peso, preferentemente, al menos el 95 % en peso del peso total del polímero en forma de peine.

Por ejemplo, tales polímeros en forma de peine son aquellos divulgados en el documento US 2006/0229388 A1.

Los métodos para producir tales polímeros en forma de peine se conocen en la técnica. Industrialmente se usan dos métodos principales para sintetizar tales polímeros en forma de peine. El primer método es polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados. Las cadenas laterales del polímero en forma de peine resultante ya están fijadas a las unidades monoméricas. Se obtienen polímeros en forma de peine con una estructura y propiedades deseadas mediante una selección y proporción específicas de los monómeros, especialmente la cantidad de monómeros de ácido acrílico y metacrílico en la solución de reacción de polimerización.

En un segundo método conocido como reacción análoga del polímero, se sintetiza un esqueleto de ácido policarboxílico en una primera etapa. Posteriormente, se fijan cadenas laterales al esqueleto de ácido policarboxílico, por ejemplo mediante reacciones de esterificación, amidación o eterización con alcoholes, aminas y similares. Tales reacciones análogas del polímero, así como los polímeros en forma de peine resultantes, se describen, por ejemplo, en los documentos WO 97/35814, WO 95/09821, DE 100 15 135 A1, EP 1 138 697 A1, EP 1 348 729 A1 y WO 2005/090416. Los detalles sobre la reacción análoga del polímero se divulgan, por ejemplo, en el documento EP 1 138 697 B1, de la página 7, línea 20 a la página 8, línea 50, así como en sus ejemplos, o en el documento EP 1 061 089 B1, de la página 4, línea 54 a la página 5, línea 38, así como en sus Ejemplos. En una realización preferida de la invención, los polímeros en forma de peine son aquellos que se obtienen por una reacción análoga del polímero.

De acuerdo con la invención, el segundo polímero es un condensado de al menos un compuesto aromático con formaldehído, o un lignosulfonato. Al igual que el primer polímero, el segundo polímero es un dispersante para una composición aglutinante hidráulica, preferentemente un fluidificante. Tales compuestos se denominan también "reductores de agua elevados". Los condensados de compuestos aromáticos con formaldehído, así como lignosulfonatos, son dispersantes o fluidificantes conocidos para composiciones aglutinantes hidráulicas. Típicamente, estos confieren una reducción de agua de aproximadamente el 10 % al 20 % a una composición aglutinante hidráulica, específicamente cemento.

Como se usa en este documento, un "condensado" es un compuesto, que se obtuvo mediante al menos una reacción de condensación. Típicamente, la síntesis de tales condensados comprende una etapa de polimerización posterior a partir de unidades precursoras de condensado. Dado que la reacción de condensación produce condensados de múltiples precursores monoméricos, la reacción total es una reacción de polimerización y el condensado es un polímero. Como se usa en este documento, un "polímero" se obtiene por polimerización, pero puede comprender sólo un pequeño número de unidades monoméricas, tal como 2 o 3 unidades monoméricas.

En una realización preferida de la invención, el segundo polímero es un sulfonato. Los sulfonatos son aniones con la fórmula general $R-SO_2O^-$, en la que R es un resto orgánico tal como metilo o fenilo. Los sulfonatos son las bases conjugadas de los ácidos sulfónicos con fórmula RSO_2OH .

Específicamente, el segundo polímero es un sulfonato de melamina, un sulfonato de naftaleno o un sulfonato de lignina. Preferentemente, es un condensado de melamina sulfonato formaldehído, un condensado de naftaleno sulfonato formaldehído o un lignosulfonato. Los condensados pueden comprender restos químicos adicionales que se incluyeron por condensación, u otras modificaciones.

Es especialmente preferido que el segundo polímero sea un condensado de melamina-sulfonato-formaldehído. Preferentemente, el condensado comprende entre aproximadamente 2 y 50, más preferentemente entre aproximadamente 3 y 20 subunidades melamina. Preferentemente, el segundo polímero es un polímero lineal. Específicamente, las subunidades de melamina están alineadas en una cadena molecular lineal. El condensado puede sintetizarse en una reacción de múltiples etapas, en la que la melamina se hace reaccionar en primer lugar con formaldehído y piro-sulfito y, posteriormente, se sulfata con ácido sulfanílico para obtener un condensado primario. El condensado primario es de un tamaño relativamente pequeño y puede comprender un promedio de aproximadamente dos melaminas por molécula. Posteriormente, los condensados primarios pueden polimerizarse para obtener un condensado de la longitud deseada. Los condensados de melamina-sulfonato-formaldehído son dispersantes conocidos para las composiciones de cemento. Tales condensados están disponibles en el mercado, por ejemplo, con la marca comercial Sikament de Sika, CH.

En otra realización de la invención, el segundo polímero es un condensado de naftaleno sulfonato formaldehído. De manera similar a lo descrito anteriormente para el condensado de melamina, el condensado de naftaleno se obtiene a partir de formaldehído y naftaleno y se sulfata para introducir una cantidad deseada de grupos sulfónicos. Tales naftaleno sulfonatos son también dispersantes conocidos para las composiciones aglutinantes hidráulicas, especialmente como fluidificantes.

En otra realización de la invención, el segundo polímero es un lignosulfonato. Los lignosulfonatos son polímeros aniónicos solubles en agua, que son subproductos de la producción de pasta de madera. Se usan también como dispersantes y fluidificantes para composiciones aglutinantes hidráulicas.

En una realización preferida de la invención, el peso molecular promedio (Pm) del condensado es 1.000 – 50.000 g/mol, en particular 2.000 -10.000 g/mol.

El condensado está en forma de una sal (con grupos carboxilo neutralizados), un ácido libre o parcialmente neutralizado. Preferentemente, el condensado está neutralizado o neutralizado al menos parcialmente, porque la solubilidad en solución acuosa es mayor y los grupos carboxilo iónicos son ventajosos para la función dispersante.

En una realización específica, el segundo polímero proporcionado en la etapa b) no está fosfatado. Más específicamente, el segundo polímero proporcionado en la etapa b) preferentemente no es un producto de policondensación que contenga (I) al menos una unidad estructural con una subunidad aromática o heteroaromática y al menos una cadena lateral de poliéter, y (II) al menos una unidad estructural fosfatada con una subunidad aromática o heteroaromática.

Aún más específicamente, el segundo polímero proporcionado en la etapa b) preferentemente no es un policondensado fosfatado de acuerdo con el documento WO2011/029711, reivindicación 1, b). En esta realización, el segundo polímero preferentemente, por tanto, no es un producto de policondensación que contenga (I) al menos una unidad estructural con una subunidad aromática o heteroaromática y al menos una cadena lateral de poliéter, y (II) al menos una unidad estructural fosfatada con una subunidad aromática o heteroaromática, y (III) al menos una unidad estructural con una subunidad aromática o heteroaromática; la unidad estructural (II) y la unidad estructural (III) difieren exclusivamente en que el grupo $OP(OH)_2$ de la unidad estructural (II) está reemplazado por H en la unidad estructural (III), y la unidad estructural (III) no es la misma que la unidad estructural (I).

En una realización específica, la solución secada por pulverización y/o el dispersante sólido producido de acuerdo con el proceso inventivo no comprenden un policondensado fosfatado. Más específicamente, la solución secada por pulverización y/o el dispersante sólido producidos de acuerdo con el proceso inventivo no comprenden preferentemente un producto de policondensación que contenga (I) al menos una unidad estructural con una subunidad aromática o heteroaromática y al menos una cadena lateral de poliéter, y (II) al menos una unidad estructural fosfatada con una subunidad aromática o heteroaromática.

Aún más específicamente, la solución secada por pulverización y/o el dispersante sólido producido de acuerdo con el proceso inventivo no comprenden un policondensado fosfatado de acuerdo con el documento WO2011/029711, reivindicación 1, b). En esta realización, la solución secada por pulverización y/o el dispersante sólido producido de acuerdo con el proceso inventivo no comprende preferentemente ningún producto de policondensación que contenga (I) al menos una unidad estructural con una subunidad aromática o heteroaromática y al menos una cadena lateral de poliéter, y (II) al menos una unidad estructural fosfatada con una subunidad aromática o heteroaromática, y (III) al menos una unidad estructural con una subunidad aromática o heteroaromática; la unidad estructural (II) y la unidad estructural (III) difieren exclusivamente en que el grupo $OP(OH)_2$ de la unidad estructural (II) está reemplazado por H en la unidad estructural (III), y la unidad estructural (III) no es la misma que la unidad estructural (I).

De acuerdo con la invención, se prepara una solución acuosa, que comprende un primer y un segundo polímero. La solución puede comprender dos o más primeros polímeros y/o segundos polímeros diferentes. Si fuera necesario, la solución acuosa se mezcla, por ejemplo se agita hasta que se disuelven los polímeros en forma de peine y los condensados. Dado que las sales del polímero en forma de peine y el condensado son aniónicas, estas son solubles en agua hasta condensaciones relativamente altas. La solución es una solución verdadera, en la que están disueltas las moléculas del polímero en forma de peine y del condensado. De esta manera, la solución acuosa preparada en la etapa c) de la invención no es una dispersión de partículas. En otras palabras, no es un látex. Específicamente, la solución no comprende partículas insolubles, por ejemplo de polímeros termoplásticos, tales como partículas por encima de $1\ \mu m$ o por encima de $10\ nm$ de diámetro.

En una etapa posterior d), la solución acuosa se seca por pulverización. El secado por pulverización es un método conocido para producir un polvo seco a partir de un líquido por pulverización en combinación con un secado rápido de la solución con un gas caliente. El proceso se realiza en un aparato de secado por pulverización. El líquido se dispersa con una boquilla de pulverización o un atomizador.

Preferentemente, la solución acuosa se precalienta antes de entrar en el secador de pulverización. El secado por pulverización puede realizarse a una temperatura de entrada entre 100 y $300\ ^\circ C$, preferentemente entre 150 y $250\ ^\circ C$. La temperatura de salida puede ser entre 80 y $200\ ^\circ C$, más preferentemente entre 120 y $150\ ^\circ C$. El producto en polvo resultante puede tamizarse para retirar los pequeños aglomerados, que potencialmente podrían formarse.

De acuerdo con el proceso inventivo, se obtiene un polvo seco, que tiene una buena fluidez. Esto era sorprendente porque el propio polímero en forma de peine, es decir, los ésteres o éteres de policarboxilato, no es susceptible de secado por pulverización a partir de soluciones acuosas. Cuando se intentan secar por pulverización soluciones acuosas de polímeros en forma de peine sin aditivos condensados, se obtienen como mucho productos similares a cera.

En las realizaciones preferidas de la invención, el dispersante sólido es un polvo. El polvo puede convertirse en otras formas sólidas, por ejemplo por presión. De esta manera, el dispersante sólido de la invención puede ser también un granulado, un bloque conformado, unas plaquitas o similares.

En una realización preferida de la invención, la solución acuosa, antes del secado por pulverización, comprende

- i. del 5 al 60 %, preferentemente del 10 al 30 %, (p/p) de primeros polímeros,
- ii. del 5 al 60 %, preferentemente del 10 al 30 % (p/p) de segundos polímeros y,
- iii. del 20 al 80 %, preferentemente del 40 al 80 % (p/p) de agua.

La solución acuosa puede comprender otros aditivos solubles. Normalmente, las soluciones de los polímeros en forma de peine respectivos y condensados comprenden pequeñas cantidades de aditivos. Los aditivos pueden ser productos químicos residuales o productos secundarios del proceso de producción, o sustancias que estabilizan las soluciones de polímero en forma de peine. Por ejemplo, los aditivos podrían ser sales, especialmente sales tampón, alcoholes, polisacáridos o sales sulfonato. Los aditivos podrían ser aditivos funcionales, tales como agentes antiespumantes o colorantes. Preferentemente, el contenido de aditivos sólidos está por debajo del 10 % en peso, más preferentemente por debajo del 5 % en peso o por debajo del 3 % en peso.

Preferentemente, la proporción (p/p) del primer polímero y el segundo polímero en la solución acuosa secada por pulverización es entre 2 a 1 y 1 a 2. Más preferentemente, entre 1,5 a 1 y 1 a 1,5, o entre 1,2 a 1 y 1 a 1,2. En una realización preferida específica, la proporción es de aproximadamente 1 a 1 (aproximadamente igual).

En una realización preferida, el pH de la solución acuosa secada por pulverización es entre 5 y 9, más preferentemente entre 6 y 8. La solución acuosa para secado por pulverización puede obtenerse mezclando una solución del primer polímero, que tiene un pH entre 2 y 7, preferentemente entre 3,5 y 6,5, con una solución del segundo polímero, que tiene un pH entre 8 y 14, preferentemente entre 10 y 13; sin adaptación adicional del pH

antes del secado por pulverización.

En una realización preferida, la solución acuosa para secado por pulverización se prepara mezclando soluciones acuosas del primer polímero y el segundo polímero. Preferentemente, la solución acuosa para secado por pulverización se prepara a una temperatura entre 15 °C y 40 °C, preferentemente a temperatura ambiente. Preferentemente, la solución acuosa se precalienta antes del secado por pulverización, por ejemplo a una temperatura entre 50 °C y 80 °C.

Otro asunto de la invención es un dispersante sólido para una composición aglutinante hidráulica, en la que el dispersante sólido puede obtenerse mediante el proceso inventivo.

En una realización preferida de la invención, el dispersante sólido de la invención comprende

- I. del 5 al 95 %, preferentemente del 25 al 75 % (p/p) de primeros polímeros y
- II. del 5 al 95 %, preferentemente del 25 al 75 % (p/p) de segundos polímeros,

en el que la cantidad total de polímeros i. e ii. es de al menos el 80 %, o al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 % (p/p).

En otra realización preferida de la invención, el dispersante sólido de la invención comprende

- I. al menos el 10 %, preferentemente al menos el 20 % (p/p) de primeros polímeros y
- II. al menos el 10 %, preferentemente al menos el 20 % (p/p) de segundos polímeros,

en el que la cantidad total de polímeros i. e ii. es de al menos el 80 %, o al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 % (p/p).

Preferentemente, el dispersante sólido está en forma de un polvo fino. El polvo secado por pulverización de la invención tiene una microestructura única, que es distinta de la de los PCE secados convencionalmente y confiere propiedades ventajosas al polvo.

Mediante el secado por pulverización, se obtiene fácilmente un polvo muy fino. Preferentemente, el tamaño de partícula global del polvo secado por pulverización (de al menos un 98 % de las partículas) está por debajo de 700 μm , preferentemente por debajo de 500 μm o más preferentemente por debajo de 250 μm . El tamaño de partícula puede medirse por difracción láser, preferentemente con un dispositivo Mastersizer 2000 (marca comercial Malvern Instruments Ltd, GB).

En una realización preferida, el tamaño de partícula promedio ($d_{50\%}$) es entre 40 μm y 100 μm , más preferentemente entre 60 μm y 80 μm . Los productos PCE secados disponibles en el mercado tienen mayores tamaños de partícula media, por ejemplo entre 100 μm y 400 μm . El tamaño de partícula promedio puede medirse por difracción láser, preferentemente con un dispositivo Mastersizer 2000 (marca comercial de Malvern Instruments Ltd, GB).

En contraste, los polvos de PCE convencionales se preparan por lenta reducción del agua y tienden a tener partículas más grandes. Por ejemplo, los polvos de PCE sólidos que están disponibles con la marca comercial Viscocrete 125 o 111 de Sika, CH, tienen tamaños de partícula promedio de aproximadamente 370 y 140 μm . De esta manera, el polvo de la invención tiene una elevada fluidez del polvo y puede mezclarse homogéneamente con otros componentes, tales como un mortero.

Preferentemente, el pH del dispersante de la invención es entre 5 y 9, más preferentemente entre 6 y 8, por ejemplo aproximadamente 7 (medido en una solución acuosa al 4 % (p/p)). En comparación, los productos de PCE secados tienen valores de pH entre 3 y 4. Por ejemplo, los PCE secos disponibles con la marca comercial Viscocrete 125 o 225 de Sika, CH, tienen valores de pH de aproximadamente 3,8 y 3,2. El dispersante de la invención de pH neutro no altera significativamente el pH de una composición, tal como un mortero. Se espera también que el pH neutro confiera al polímero una estabilidad de almacenamiento a largo plazo aumentada.

Además, las partículas secadas por pulverización típicamente tienen una microestructura única, que es distinta de las partículas secadas por otros métodos, tales como una lenta reducción del agua. Normalmente, las partículas secadas por pulverización parecen esferas. En contraste, las partículas de PCE secadas convencionalmente, tales como VC 125 y VC 111, tienen formas predominantemente amorfas, con bordes y esquinas irregulares.

Además, las partículas secadas por pulverización tienen una densidad relativamente baja. Específicamente, tienden

a tener una densidad relativamente baja en el interior y secciones exteriores de densidad relativamente mayor. Por lo tanto, las partículas secadas por pulverización se parecen, en cierta medida, a "esferas huecas". Por ejemplo, la densidad volumétrica general del polvo de la invención es entre 0,4 y 0,75, específicamente entre 0,5 y 0,7. En comparación, la densidad volumétrica de VC111 es de aproximadamente 0,78 y la de VC125 es de aproximadamente 0,81. La densidad volumétrica puede medirse manual o automáticamente, por ejemplo aplicando 10 pulsaciones o, preferentemente, hasta que se obtienen valores constantes. Se cree que la estructura general y las partículas de pequeño tamaño medio en una disolución rápida y uniforme en agua, mientras que se evita la agregación y formación de grumos.

Otro asunto de la invención es el uso de un dispersante sólido de la invención como un dispersante para una composición aglutinante hidráulica, preferentemente como un fluidificante. En una realización preferida, el uso es para aumentar el flujo de la composición aglutinante hidráulica, más preferentemente después de al menos 30 minutos o al menos 60 minutos después de la preparación de la composición de mortero.

Preferentemente, la composición aglutinante hidráulica es cemento, por ejemplo un cemento Portland. El aglutinante hidráulico puede ser también yeso o caliza. La composición aglutinante hidráulica puede comprender otros aditivos conocidos, tales como cargas.

El proceso inventivo y el dispersante sólido resuelven los problemas mencionados anteriormente. La invención proporciona un proceso sencillo y eficaz para la producción de dispersantes sólidos secos que comprenden polímeros en forma de peine. El único aditivo requerido es un fluidificante polimérico. La composición de dispersante sólido de la invención es también un fluidificante eficaz. No es necesaria la inclusión de otros aditivos, tales como sales inorgánicas o agentes reductores, que podrían afectar perjudicialmente a las propiedades de la composición aglutinante hidráulica. Además, no son necesarias modificaciones químicas específicas de los polímeros en forma de peine, y el dispersante sólido puede comprender cualquier polímero en forma de peine PCE deseado.

El dispersante sólido seco está disponible como un polvo fino que tiene una elevada fluidez de polvo y un bajo contenido de agua. Puede disolverse rápidamente y de forma homogénea en agua. De esta manera, la trabajabilidad es buena. Puede almacenarse y transportarse económicamente, en comparación con las soluciones líquidas de polímero en forma de peine, que normalmente comprenden aproximadamente un 60 % en peso de agua.

El dispersante de la invención es un fluidificante eficaz. Las propiedades fluidificantes en una composición de cemento son comparables con aquellas de otros PCE y mejores que aquellas del condensado de melamina sulfonato formaldehído sólo, especialmente después de tiempos prolongados, tales como 30 min o 60 min después de la preparación del mortero. El primer y segundo polímeros pueden adaptarse entre sí, de manera que se obtienen dispersantes sólidos con propiedades deseadas específicas.

Explicación de las figuras:

La Figura 1 muestra una imagen estereoscópica de un polvo de PCE seco del estado de la técnica de la marca comercial Viscocrete 111, Sika, CH. Están marcadas dos distancias longitudinales ("largo") como L1 (150,0 μm) y L2 (37,0 μm).

La Figura 2 muestra una imagen estereoscópica de un polvo de PCE seco del estado de la técnica de la marca comercial Viscocrete 125, Sika, CH. Están marcadas dos distancias longitudinales ("largo") como L1 (158,7 μm) y L2 (63,0 μm).

La Figura 3 muestra una imagen estereoscópica de un polvo de la invención. Está marcada una distancia longitudinal ("largo") como L1 (37,0 μm).

Ejemplos

Ejemplo 1: Producción de un dispersante sólido

Se mezclaron 500 kg de Sikament R-550C (marca comercial de Sika, CH), un policarboxilato de la clase peine con un esqueleto poliacrílico y una cadena lateral de PEG combinados mediante un éster, Pm aproximadamente 21500, 40 % s.c, pH 5,5-6,5, con 500 kg de Sikament FF-86 (marca comercial de Sika, CH), una resina de melamina formaldehído sulfonatada (SMF) al 40 % s.c, pH 10-13, a temperatura ambiente (25 °C) en un reactor convencional de una capacidad de 1,5 m³, con un agitador de paletas, durante 20 minutos hasta que se hubo obtenido una mezcla homogénea. Esta mezcla se calentó ligeramente a 60 °C para disminuir la viscosidad y los costes de energía durante el secado por pulverización. El secado por pulverización se realizó a una temperatura de entrada de 200 °C y 120-150 °C en la salida (usando aire calentado). El producto resultante se hizo pasar a través de un tamiz para separar eventualmente las partes cerosas o melosas formadas (< 1 % p/p). El producto secado por pulverización final puede almacenarse dentro de bolsas revestidas de 25 kg durante aproximadamente 1 año.

Ejemplo 2: Producción de un dispersante sólido

Se mezclaron 200 kg de Viscocrete PC-2 (marca comercial de Sika, CH), un policarboxilato y polímero en forma de peine con un esqueleto polimetacrílico y una cadena lateral de PEG fijada mediante un enlace éter, 50 % s.c, pH

3,5-5,5, con 800 kg de Sikament FF-86, una resina de melamina formaldehído sulfonatada (SMF) al 40 % s.c, pH 10-13 a temperatura ambiente (25 °C) en un reactor convencional con 1,5 m³ de capacidad, con un agitador de paletas, durante 20 minutos hasta que se hubo obtenido una mezcla homogénea. Esta mezcla se calentó ligeramente a 60 °C para disminuir la viscosidad y el coste de la energía durante el secado por pulverización. El secado por pulverización se realizó a una temperatura de entrada de 200 °C y de 120-150 °C en la salida (usando aire calentado). El producto secado por pulverización final puede almacenarse en bolsas revestidas de 25 kg durante aproximadamente 1 año.

Ejemplos 3 a 8: Determinación del flujo y de las propiedades mecánicas de las composiciones de mortero

Se prepararon composiciones de mortero con diversos PCE y composiciones de PCE. El cemento usado era cemento puzolánico Portland (Cemento Melon Plus) con una proporción cemento:agregados de 1:3. Los ensayos de flujo de mortero se realizaron de acuerdo con el método de ensayo de la norma ASTM C1437 para hacer fluir morteros de cemento hidráulico. El flujo de mortero convencional, sin adición de PCE, era de 10-12 cm. En los ejemplos de la invención 3 y 8, se usaron las composiciones de dispersante secado por pulverización preparadas de acuerdo con el ejemplo 1. En los ejemplos comparativos 4 a 7, se añadieron PCE en polvo disponibles en el mercado (Marca comercial Viscocrete, Sika, CH). Los fluidificantes y las condiciones se muestran en la tabla 1. W/C es el contenido de agua y A/C es el contenido de PCE de las composiciones de mortero (en % en peso, respectivamente).

En la tabla 1 se resumen los resultados. El dispersante sólido de la invención se denomina "PCE secado por pulverización". Los resultados muestran que los PCE secados por pulverización tienen buenas propiedades dispersantes. El flujo inicial de las composiciones de mortero es similar al de los PCE en polvo comparativos. A los 30 min y 60 min, las composiciones de mortero que comprenden PCE secados por pulverización son capaces de mantener su flujo. Este hallazgo fue sorprendente porque se sabe que los condensados de melamina sulfonato formaldehído disminuyen el flujo de las composiciones de mortero después de 30 min o 60 min.

Las propiedades mecánicas de los morteros se examinaron en un método de ensayo convencional para la resistencia a la compresión de acuerdo con ASTM C109-C109M (ensayos 1, 2 y 3). Los resultados se resumen en la tabla 1. Los resultados muestran que los morteros con PCE secados por pulverización tenían una resistencia a la compresión mejorada.

Tabla 1: Resumen de las condiciones y resultados de los ejemplos 3 a 8

Ej.	PCE	W/C	A/C	Flujo [cm]	Flujo [cm]	Flujo[cm]	σ_c , [Kgf/cm ²]	σ_c , [Kgf/cm ²]	σ_c , [Kgf/cm ²]
				0 min	30 min	60 min	1d	7d	28d
3	PCE secado por pulverización en polvo	0,55	0,5	21,5	20,5	20,5	64	260	337,6
4	PCE en polvo (Viscocrete 111)	0,55	0,5	24	24	22,5	52	276	335,5
5	PCE en polvo (Viscocrete 125)	0,55	0,5	25,5	24	23	57	279	325,3
6	PCE en polvo (Viscocrete 125)	0,55	0,5	25,5	24	22,5	19,2	250	ninguno
7	PCE en polvo (Viscocrete 111)	0,55	0,5	22,5	18,3	17	26,7	209	ninguno
8	PCE secado por pulverización	0,55	0,5	25,5	24	20	40,7	232	ninguno

Ejemplos 9 a 11: Capacidad de reducción de agua

Las dosis de PCE en las composiciones inventivas (ej. 10, 11) y una composición comparativa sin PCE (ej. 9) se ajustaron a un flujo de 19 cm para observar su capacidad de reducción de agua. En la tabla 2 se resumen las condiciones y resultados. Los resultados muestran que el contenido de agua puede reducirse considerablemente con el dispersante sólido de la invención.

Tabla 2: Resumen de condiciones y resultados de los ejemplos 9 a 11

Ej.	Muestra	Dosificación [%]	W/C	Flujo [cm]	W/C respecto a la referencia [%]
9	convencional (sin PCE)	0,0	0,79	19,3	100,0
10	PCE secado por pulverización	0,5	0,69	19,4	87,3
11	PCE secado por pulverización	1,0	0,63	19,3	79,7

Ejemplo 12: Análisis estructural

5 Dos preparaciones de PCE secado de acuerdo con el estado de la técnica (Viscocrete 111 y 125) y un polvo secado por pulverización de la invención se examinaron bajo el microscopio estereoscópico. Los resultados se muestran en las figuras 1 a 2 (polvos convencionales) y figura 3 (polvo de la invención). Las partículas de la invención son más pequeñas y de forma aproximadamente esférica. En comparación, las partículas convencionales son más grandes y tienen una forma bastante amorfa, con bordes y esquinas. Los resultados muestran que el polvo de la invención tiene una microestructura única.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de un dispersante sólido para una composición aglutinante hidráulica, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar al menos un primer polímero, que es un polímero en forma de peine, que tiene un esqueleto polimérico que comprende grupos carboxilo,
 - 10 b) proporcionar al menos un segundo polímero, que es un condensado de al menos un compuesto aromático y formaldehído; o un lignosulfonato,
 - c) preparar una solución acuosa que comprende el primer y el segundo polímeros, y
 - 15 d) secar por pulverización la solución acuosa para obtener el dispersante sólido.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el esqueleto del polímero en forma de peine es un ácido policarboxílico y al menos algunas de las cadenas laterales del polímero en forma de peine son poliéteres.
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual las cadenas laterales del polímero en forma de peine están unidas covalentemente al esqueleto de ácido policarboxílico mediante enlaces de éster, éter y/o amida.
4. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el ácido policarboxílico es ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico o un copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico.
- 25 5. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el cual las cadenas laterales comprenden polietilenglicol y/o polipropilenglicol.
6. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el peso molecular promedio (Pm) del polímero en forma de peine es 5.000 – 150.000 g/mol, en particular 10.000 – 100.000 g/mol, y/o el peso molecular promedio del segundo polímero es 1.000 – 50.000 g/mol, en particular 2.000 - 10.000 g/mol.
- 30 7. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el segundo polímero es un sulfonato.
- 35 8. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el segundo polímero es un condensado de melamina sulfonato formaldehído, un condensado de naftaleno sulfonato formaldehído o un lignosulfonato.
- 40 9. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el polímero en forma de peine y/o el condensado están neutralizados o parcialmente neutralizados.
10. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la solución acuosa, antes del secado por pulverización, comprende
- 45
- i. del 5 al 60 % (p/p) de primeros polímeros,
 - ii. del 5 al 60 % (p/p) de segundos polímeros, y
 - 50 iii. del 20 al 80 % (p/p) de agua.
11. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el dispersante sólido está en forma de un polvo o un granulado.
- 55 12. Un dispersante sólido para una composición aglutinante hidráulica, que puede obtenerse por un proceso de al menos una de las reivindicaciones anteriores.
13. El dispersante sólido de la reivindicación 12, que comprende
- 60
- I. del 5 al 95 % (p/p) de primeros polímeros y
 - II. del 5 al 95 % (p/p) de segundos polímeros,
- en el que la cantidad total de polímeros i. e ii. es de al menos el 90 % (p/p).
- 65 14. El dispersante sólido de la reivindicación 12 o 13 en forma de un polvo fino, en el cual el tamaño de

partícula promedio d50% está entre 40 y 100 μm , preferentemente entre 60 y 80 μm , y/o en el que el pH es entre 5 y 9, más preferentemente entre 6 y 8 (medido en una solución acuosa al 4 % (p/p)).

- 5 15. Uso de un dispersante sólido de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 como un dispersante para una composición aglutinante hidráulica, preferentemente como un fluidificante.

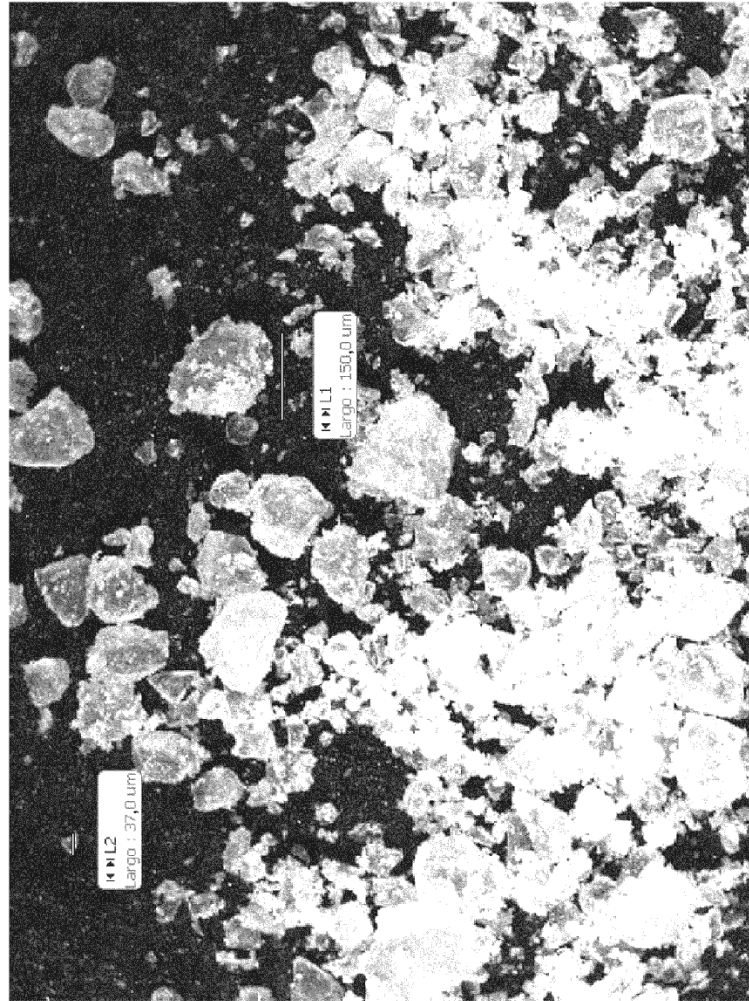


Figura 1

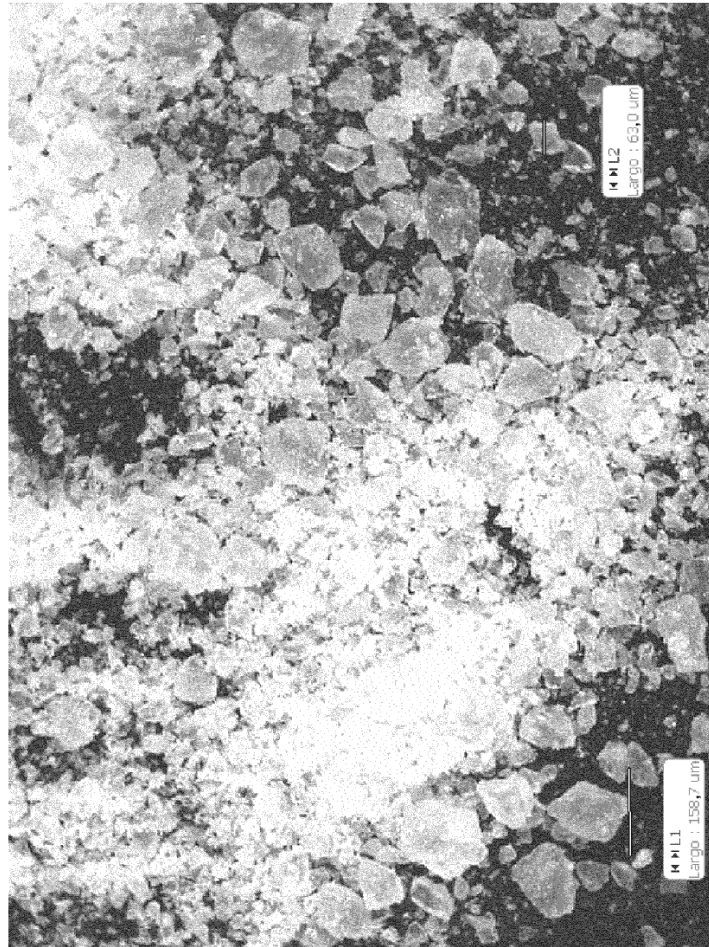


Figura 2

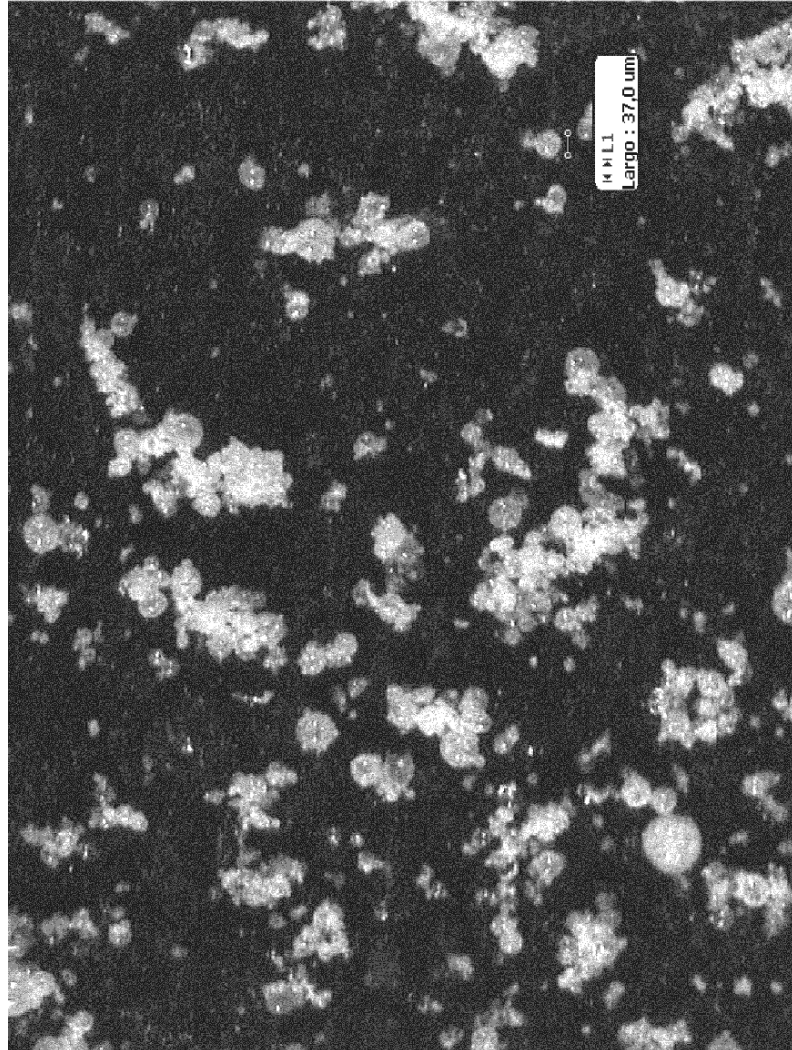


Figura 3