

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 807**

51 Int. Cl.:

C08F 216/14 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2013 PCT/EP2013/073337**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14075996**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13791966 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2920215**

54 Título: **Dispersante mejorado para sistemas endurecibles de manera hidráulica**

30 Prioridad:

13.11.2012 CN 201210451793

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2019

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (50.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH y
SIKA (CHINA) LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DANZINGER, MICHAEL;
LIU, JENNIFER;
SULSER, UELI y
WIDMER, JÜRIG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 701 807 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

Dispersante mejorado para sistemas endurecibles de manera hidráulica

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a copolímeros para sistemas endurecibles de manera hidráulica. Por otra parte, la invención se refiere a un método para la preparación de un copolímero y a su uso.

Técnica anterior

10 Se han usado polímeros que consisten en ácidos carboxílicos α,β -insaturados con cadenas laterales de polioxiálquileo en la tecnología del hormigón como agentes dispersantes, en particular como plastificantes. La adición de dichos polímeros a los cementos permite reducir el contenido en agua, que es ventajoso para el tratamiento y la estabilidad del hormigón. Estos polímeros presentan una estructura polimérica de peine. Hay una serie de dichos polímeros peine que, aparte de grupos éster y ácido carboxílico, también tienen grupos amido. La técnica anterior usaba esencialmente dos procedimientos para producir polímeros de peine genéricos. En un procedimiento común, dichos polímeros de peine se preparan a partir de monómeros con funciones ácido carboxílico, éster, éter, amida y/o imida, insaturados, por polimerizaciones por radicales libres. En otro procedimiento conocido, los polímeros se preparan en una reacción denominada de polímeros análogos a partir de un poli(ácido carboxílico) que comprende al menos una unidad de ácido acrílico o al menos una unidad de ácido metacrílico y los respectivos alcoholes y/o aminas. En este procedimiento, el polímero de peine se obtiene por una esterificación y/o amidación del poli(ácido carboxílico) o una sal o un anhídrido del mismo.

20 A pesar de la mejora teniendo en cuenta la plastificación, sin embargo, aún es un reto la adaptación a las diversas condiciones de tratamiento usadas globalmente en la fabricación del hormigón. Esto se debe a los diversos tipos de clima local, cementos, agregados, cargas de reemplazo del cemento, etcétera, y al extenso campo de uso, tal como hormigón premezclado, hormigón colocado al aire, hormigón autocompactante u hormigón mezclado en el sitio. Por consiguiente, deben proporcionarse aditivos especiales que satisfagan completamente los diferentes requerimientos.

25 Esto da como resultado la necesidad de nuevos aditivos que puedan usarse como dispersantes, en particular como plastificantes para sistemas endurecibles de manera hidráulica y, en particular, para nuevos campos de uso.

Un problema particular con los plastificantes conocidos a base de polímeros de peine es que debido a una reducción muy fuerte del agua el tratamiento es bueno al comienzo, sin embargo, se deteriora rápidamente con posterioridad, lo que da como resultado un tratamiento deficiente de la composición endurecible de manera hidráulica en poco tiempo.

30 La patente china CN 101 659 530 A D3 describe en el ejemplo de síntesis 2 un copolímero constituido por 0,02 moles (4 % en moles) de polietilenglicol alil éter, 0,08 moles (16 % en moles) de monometacrilato de butoxipolietilenglicol, 0,2 moles (40 % en moles) de ácido metacrílico y 0,2 moles (40 % en moles) de ácido isopropileno-fosfónico. Este copolímero puede usarse como dispersante en composiciones de cemento endurecible de manera hidráulica y tiene una sensibilidad reducida a diferencias en la clase y la cantidad de iones en la lechada de cemento. Este copolímero es representativo de la técnica anterior mencionada anteriormente.

Objeto de la invención

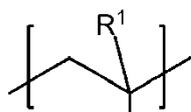
40 El objeto de la invención es resolver los problemas mencionados anteriormente. Se tienen que proporcionar nuevos plastificantes para uso en composiciones endurecibles que tienen propiedades especiales y ventajosas. Los polímeros tienen que proporcionar suficiente efecto plastificante en composiciones endurecibles de manera hidráulica. En particular, el objeto de la invención es proporcionar polímeros con buen tratamiento a largo plazo. Especialmente, se deberían facilitar polímeros que sean eficaces en condiciones variables o esencialmente independientes de las composiciones endurecibles.

Descripción de la invención

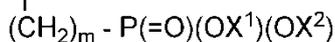
45 Sorprendentemente, el objeto de la invención se consigue mediante copolímeros, usos y métodos según las reivindicaciones de la patente.

El objeto de estudio de la invención es un copolímero, en particular un agente dispersante para sistemas endurecibles de manera hidráulica, que comprende:

- i) de 1 a 30 % en moles, especialmente de 5 a 30 % en moles, en particular de 10 a 20 % en moles, de al menos una unidad estructural **S1** de fórmula I



(I)



donde

R¹, independientemente uno de otro, es H o CH₃;

5 m, independientemente uno de otro, se representa por uno de los números enteros 0, 1, 2 o 3;

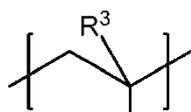
X¹ y X², independientemente uno de otro, son un átomo de hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal di- o trivalente, un ion amonio o un grupo amonio orgánico, un grupo alquilo C₁-C₃, un grupo hidroxietilo, un grupo hidroxipropilo o un grupo de fórmula (A¹O)_k-R², en donde

10 A¹, independientemente uno de otro, se representa por un grupo alquileo C₂-C₄;

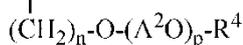
R², independientemente uno de otro, es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo fenilo o un grupo aril C₇-C₁₂-alquilo,

k, independientemente uno de otro, se representa por un número entero de desde 2 a 350;

15 ii) de 10 a 80 % en moles, especialmente de 20 a 40 % en moles, en particular de 25 a 30 % en moles, de al menos una unidad estructural **S2** de fórmula II



(II)



donde

R³, independientemente uno de otro, es H o CH₃;

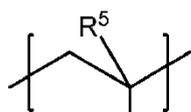
20 R⁴, independientemente uno de otro, se representa por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo fenilo o un grupo aril C₇-C₁₂-alquilo;

A², independientemente uno de otro, se representa por un grupo alquileo C₂-C₄;

n, independientemente uno de otro, se representa por un número entero de 0 a 2;

p, independientemente uno de otro, se representa por un número entero de 1 a 350;

25 iii) de 5 a 80 % en moles, especialmente de 25 a 70 % en moles, en particular de 50 a 70 % en moles, de al menos una unidad estructural **S3** de fórmula III



(III)



donde

30 R⁵, independientemente uno de otro, es H o CH₃;

Y, independientemente uno de otro, se representa por hidrógeno, un ion de metal alcalino, ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal divalente o trivalente, un grupo alquilo C₁-C₃, un hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un resto de fórmula (A³O)_q, donde:

A^3 , independientemente uno de otro, se representa por

un grupo alquileo C_2-C_4 y

q, independientemente uno de otro, se representa por un número entero de 1 a 350;

- 5 iv) de 0 a 40 % en moles, especialmente de 0 a 25 % en moles, de al menos una unidad estructural adicional **S4** que difiere de las unidades estructurales **S1**, **S2** y **S3**.

En particular, la cantidad relativa de cada unidad estructural **S1**, **S2**, **S3** y **S4** se basa, en cada caso, en el número total de todas las unidades estructurales del copolímero.

- 10 Especialmente, los copolímeros inventivos muestran un buen efecto plastificante en las composiciones endurecibles de manera hidráulica y, al mismo tiempo, permiten un buen tratamiento a largo plazo de dichas composiciones. Además, podía demostrarse que los copolímeros inventivos eran eficaces en condiciones variables. Especialmente, los polímeros han demostrado ser eficaces en términos de plasticidad y tratamiento a largo plazo en composiciones endurecibles de manera hidráulica que se basan en diferentes cementos. Así, los copolímeros de la presente invención tienen una extensa aplicación y son eficaces esencialmente de manera independiente de la naturaleza de las composiciones endurecibles de manera hidráulica.

- 15 Especialmente, las unidades estructurales **S1**, **S2**, **S3** y **S4**, si hay, constituyen juntas al menos un 50 % en moles, en particular al menos un 90 % en moles, preferiblemente al menos un 95 % en moles, del número total de todas las unidades estructurales del copolímero.

- 20 En particular, las unidades estructurales **S1**, **S2**, **S3** y **S4**, si hay, tienen juntas un peso combinado de al menos un 50 % en peso, en particular al menos un 90 % en peso, preferiblemente al menos un 95 % en peso, del peso total del polímero de peine.

Especialmente, el copolímero consiste en solamente unidades estructurales **S1**, **S2**, **S3**.

Con respecto a la unidad estructural **S1**, las siguientes estructuras han demostrado ser especialmente beneficiosas. Sin embargo, pueden ser adecuados copolímeros con otros restos y subunidades para fines específicos también.

- 25 Según una realización preferida, el copolímero presenta $R^1 = CH_3$ y $m = 0$. De ese modo, la unidad estructural **S1** deriva preferiblemente de ácido isopropenilfosfónico, de una sal de mono- o dimetal alcalino de ácido isopropenilfosfónico o de un mono- o diéster del mismo.

En otra realización preferida, el copolímero presenta $R^1 = H$ y $m = 0$. En este caso, la unidad estructural **S1** deriva en particular de ácido vinilfosfónico, una sal de mono- o dimetal alcalino de ácido vinilfosfónico o de un mono- o diéster del mismo.

- 30 Según una realización beneficiosa más, el copolímero presenta $R^1 = H$ y $m = 1$. De ese modo, la unidad estructural **S1** deriva ventajosamente de ácido alilfosfónico, de una sal de mono- o dimetal alcalino de ácido alilfosfónico o de un mono- o diéster del mismo.

- 35 También, puede ser beneficioso un copolímero con $R^1 = CH_3$ y $m = 1$. Dado así, la unidad estructural **S1** deriva preferiblemente de ácido metalilfosfónico, de una sal de mono- o dimetal alcalino de ácido metalilfosfónico o de un mono- o diéster del mismo.

En particular, X^1 y X^2 , independientemente uno de otro, se representan por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente. Especialmente, $X^1 = X^2$.

A la vista de la unidad estructural **S2**, las siguientes realizaciones son ventajosas en particular.

- 40 Según una realización preferida, el copolímero presenta $R^3 = CH_3$ y $n = 2$. De ese modo, la unidad estructural **S2** deriva preferiblemente de un polietilenglicol monoisoprenil éter.

Otro copolímero preferido presenta $R^3 = CH_3$ y $n = 1$. En este caso, la unidad estructural **S2** deriva en particular de un polietilenglicol metalil éter.

Especialmente, A^2 representa un grupo alquileo C_2 y/o C_3 , preferiblemente un grupo alquileo C_2 y/o $p = 25 - 80$, preferiblemente $p = 40 - 60$.

- 45 En una realización preferida, $-(A^2O)_p-$ representa un grupo polioxilalquileo C_2 a C_4 , en particular un grupo polioxi-etileno o un grupo polioxi-propileno o mezclas de unidades de oxietileno y oxipropileno en cualquier secuencia, en particular aleatorio, alterno o en bloque.

En una realización preferida en particular de la invención, el copolímero tiene una proporción de unidades óxido de

etileno de al menos un 30 % en moles, preferiblemente de un 50 a 100 % en moles, en particular de un 80 a 100 % en moles del número total de todas las unidades (A²O)_p. Especialmente de manera preferible la unidad estructural **S2** y/o el copolímero comprenden solo unidades de óxido de etileno.

5 Preferiblemente, R⁴, independientemente uno de otro, se representa por un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄. Especialmente, R⁴ representa un átomo de hidrógeno y/o un grupo metilo.

Sin embargo, pueden ser adecuados copolímeros con otras unidades estructurales **S2** para fines específicos también.

Para la unidad estructural **S3**, la siguientes configuraciones han demostrado ser ventajosas:

10 Preferiblemente, R⁵ = H y/o CH₃. En particular, Y, independientemente uno de otro, se representa por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente.

Según una realización preferida, R⁵ representa hidrógeno e Y, independientemente uno de otro, se representa por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente.

En otra realización beneficiosa, R⁵ representa hidrógeno e Y es hidroxietilo.

15 Sin embargo, pueden ser adecuados copolímeros con otros restos y otras subunidades para fines específicos también.

La unidad estructural **S4**, si hay, deriva preferiblemente de un monómero etilénicamente insaturado. Ejemplos de unidades estructurales **S4** pueden derivar, por ejemplo, de ácidos dicarboxílicos insaturados, por ejemplo ácido maleico o ácido fumárico, (met)acrilamidas, ésteres (met)acrílicos y/o ésteres vinílicos, tales como por ejemplo acetato de vinilo.

20 Un primer copolímero especialmente preferido tiene las siguientes características:

- R¹ = CH₃, m = 0 y X¹ y X², independientemente uno de otro, se representan por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente;
- R³ = CH₃, n = 2, A² = alquileo C₂ y/o C₃ y p = 25 - 80 y
- R⁵ = H e Y = hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente.

25

Un segundo copolímero preferido tiene las siguientes características:

- R¹ = CH₃, m = 0 y X¹ y X², independientemente uno de otro, se representan por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente y
- R³ = CH₃, n = 1, A² = alquileo C₂ y/o C₃ y p = 25 - 80 y
- R⁵ = H e Y = hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente.

30

Un tercer copolímero preferido presenta las siguientes características:

- R¹ = H, m = 1 y X¹ y X², independientemente uno de otro, se representan por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente y,
- R³ = CH₃, n = 2, A² = alquileo C₂ y/o C₃, p = 25 - 80 y
- R⁵ = H e Y = hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente.

35

Preferiblemente, el copolímero tiene una masa molecular promedio ponderal (M_p) en el intervalo de 5000 a 100 000 g/mol, en particular en el intervalo de 10 000 a 100 000 g/mol. El peso molecular promedio ponderal se mide, en particular, usando cromatografía de permeación en gel (GPC) con polietilenglicol (PEG) como estándar. También se proporciona una suspensión acuosa que comprende al menos un copolímero según la presente invención. En particular la suspensión acuosa es una suspensión de cal calcítica, una suspensión de TiO₂ o una suspensión de arcilla.

40

Otro aspecto de la presente invención es una composición de aglutinante, en particular una composición de aglutinante endurecible de manera hidráulica, que comprende al menos un copolímero según la presente invención y

45

al menos un aglutinante mineral, preferiblemente cemento y/o yeso.

Preferiblemente, el aglutinante mineral comprende o consiste en un aglutinante hidráulico y, opcionalmente, un material aglutinante hidráulico latente y/o puzolánico. En particular, el aglutinante hidráulico es cemento. Preferiblemente, el material aglutinante hidráulico latente y/o puzolánico es escoria y/o cenizas volantes.

- 5 En particular, la composición de aglutinante comprende al menos un 30 % en peso de yeso, con respecto a la cantidad total de aglutinante en la composición. El yeso comprende preferiblemente al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en sulfato de calcio dihidratado, sulfato de calcio hemihidratado y anhídrita.

10 En la composición de aglutinante, el copolímero está presente preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, en particular de 0,05 a 5 % en peso, especialmente de 0,1 a 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad de aglutinante, por ejemplo cemento y/o yeso, en la composición de aglutinante.

Adicionalmente, la composición de aglutinante puede comprender agregados, en particular arena, grava y/o piedra molida. En este caso, la composición de aglutinante puede usarse como una composición de mortero y/o una composición de hormigón.

15 La composición de aglutinante puede encontrarse en estado seco, por ejemplo como un mortero previamente preparado o composición de hormigón.

Por otra parte, la composición de aglutinante puede comprender preferiblemente agua. Una razón adecuada de agua al material de carga está en el intervalo de 0,2 a 0,8, en particular de 0,3 a 0,5. Dichas composiciones de aglutinante pueden usarse directamente como lechadas para mortero y/o composiciones de hormigón.

20 Especialmente, la composición de aglutinante es una composición cementosa, una composición de escayola, un mortero o un hormigón.

Además, la presente invención se refiere a varios usos del copolímero:

Específicamente, el copolímero puede usarse para mejorar el tratamiento de composiciones endurecibles de manera hidráulica.

25 También, el copolímero puede usarse como plastificante para composiciones endurecibles de manera hidráulica, en particular composiciones de aglutinante mineral, especialmente composiciones de cemento.

El copolímero según la presente invención también se puede usar como prolongador de la vida del asentamiento para composiciones endurecibles de manera hidráulica, en particular composiciones de aglutinante mineral.

Adicionalmente, el copolímero se puede usar ventajosamente como un reductor de agua para composiciones endurecibles de manera hidráulica, en particular composiciones de aglutinante mineral.

30 El copolímero puede añadirse a una composición endurecible de manera hidráulica con la adición del agua o poco antes o poco después de la misma. Se ha encontrado que es adecuado en particular aquí añadir el copolímero en la forma de una solución o dispersión acuosa, especialmente como agua de mezcla o como parte del agua de mezcla. La solución o dispersión acuosa se prepara, por ejemplo, por adición de agua cuando se fabrica el copolímero o por posterior mezcla con agua.

35 Dependiendo del tipo de copolímero, se forma una dispersión o una solución, siendo preferida una solución uniforme.

Sin embargo, el copolímero también puede añadirse a una composición endurecible de manera hidráulica antes o durante la molienda de la composición, por ejemplo, la molienda de clínker de cemento para producir cemento.

40 Según una realización ventajosa, se añade al menos una porción del copolímero a al menos un componente de la composición endurecible de manera hidráulica antes y/o durante un procedimiento de molienda. En una de la realización ventajosa, todo el copolímero se añade antes del procedimiento de molienda y/o durante el mismo.

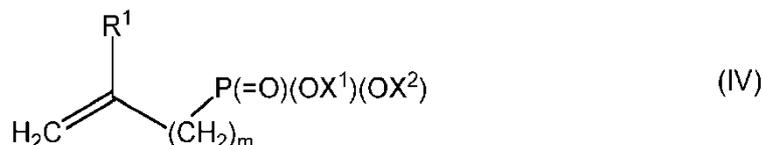
45 Independientemente de una mejora del tratamiento de las composiciones endurecibles de manera hidráulica, el copolímero usado según la invención también puede usarse como auxiliar de molienda, en particular para mejorar la eficacia de la molienda, en un procedimiento de molienda. En este procedimiento, el copolímero es normalmente capaz de mejorar la eficacia del procedimiento de molienda. Ventajosamente, el copolímero se usa tanto para mejorar el tratamiento de las composiciones endurecibles de manera hidráulica como al mismo tiempo como auxiliar de molienda.

50 El procedimiento de molienda puede incluir, en particular, la molienda de materias primas para cemento, clínker de cemento, cemento y/o aditivos del cemento. Los aditivos del cemento pueden ser arenas de escoria, puzolanas, cenizas volantes y/o piedra caliza.

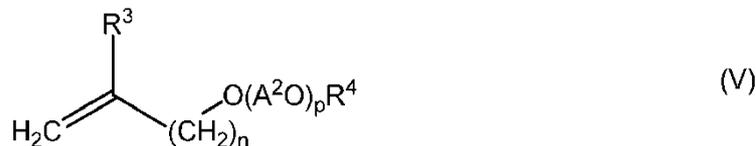
En principio, el procedimiento de molienda puede realizarse en la forma de un procedimiento de molienda en húmedo, uno semihúmedo o un procedimiento de molienda en seco. Al contrario del procedimiento de molienda en seco, en los procedimientos de molienda en húmedo y los procedimientos de molienda semihúmedos, el material que se tiene que moler se mezcla y se muele en estado húmedo. En particular, el procedimiento de molienda se realiza en la forma de un procedimiento de molienda en seco.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para la preparación de un copolímero como se definió anteriormente, que comprende la copolimerización de:

i) de 1 a 30 % en moles, especialmente de un 5 a 30 % en moles, en particular de un 10 a 20 % en moles, de al menos un monómero **M1** de fórmula IV:



ii) de un 10% a 80 % en moles, especialmente de un 20 a 40 % en moles, en particular de un 25 a 30 % en moles, de al menos un monómero **M2** de fórmula V:



iii) de un 5 % a 80 % en moles, especialmente de un 25 a 70 % en moles, en particular de un 50 a 70 % en moles, de al menos un monómero **M3** de fórmula VI :



iv) de un 0 a 40 % en moles, especialmente de un 0 a 25 % en moles, de un monómero **M4** adicional que difiere de los monómeros **M1**, **M2** y **M3**,

por lo cual R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , X^1 , X^2 , A^2 , Y , m , n y p se definen como anteriormente.

Preferiblemente, la copolimerización se lleva a cabo en presencia de un iniciador de radicales y/o en presencia de un agente de transferencia de cadena.

Especialmente, la copolimerización se lleva a cabo a un valor de pH de 2 a 4 y/o a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 150 °C, preferiblemente de 20 °C a 120 °C.

Un iniciador de radicales adecuados se basa en un sistema rédox. Especialmente, el iniciador basado en sistema rédox comprende un agente reductor y un compuesto formador de radicales. El compuesto formador de radicales se selecciona, en particular, del grupo que comprende un hidroximetanosulfonato de metal alcalino o alcalinotérreo, un sulfito de metal alcalino o alcalinotérreo, ácido ascórbico, cetoenoles y un peroxicompuesto. Un peroxicompuesto preferido es el peróxido de hidrógeno.

El agente de transferencia de cadena es especialmente un fosfinato alcalino, un ácido fosfínico que es monosustituido por un residuo orgánico o la sal de metal alcalino de dicho ácido fosfínico monosustituido.

En particular, el agente de transferencia de cadena es un compuesto de tiol orgánico o un derivado de un compuesto de tiol orgánico.

Según una realización preferida, el monómero **M1** es preferiblemente ácido isopropenilfosfónico, una sal de mono- o dimetal alcalino de ácido isopropenilfosfónico o un mono- o diéster del mismo.

En otra realización preferida, el monómero **M1** es ácido vinilfosfónico, una sal de mono- o dimetal alcalino de ácido vinilfosfónico o un mono- o diéster del mismo.

Según una realización beneficiosa más, el monómero **M1** es ácido alilfosfónico, una sal de mono- o dimetal alcalino de ácido alilfosfónico o un mono- o diéster del mismo.

También, el monómero **M1** puede ser ácido metalilfosfónico, una sal de mono- o dimetal alcalino de ácido metalilfosfónico o un mono- o diéster del mismo.

- 5 De ese modo, en particular, X^1 y X^2 , independientemente uno de otro, se representan por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente. Especialmente, $X^1 = X^2$.

Según una realización preferida, el monómero **M2** es un polietilenglicol monoisoprenil éter.

Otro monómero **M2** preferido es un polietilenglicol metalil éter.

- 10 Especialmente, A^2 representa un grupo alquileo C_2 y/o C_3 , preferiblemente un grupo alquileo C_2 y/o $p = 25 - 80$, preferiblemente $p = 40 - 60$.

Preferiblemente, el monómero **M3** es ácido acrílico y/o una sal, en particular una sal de metal alcalino, del mismo.

Según otra realización preferida, el monómero **M3** es acrilato de hidroxietilo.

- 15 El monómero **M4**, si hay, es preferiblemente un monómero etilénicamente insaturado. Ejemplos de monómeros **M4** son, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos insaturados, por ejemplo ácido maleico o ácido fumárico, (met)acrilamidas, ésteres (met)acrílicos y/o ésteres vinílicos, tales como, por ejemplo, acetato de vinilo.

Ejemplos

- 20 En lo siguiente, se explican con detalle métodos específicos para producir diversos copolímeros de la presente invención (ejemplos **E1** a **E8**) y sus efectos sobre composiciones cementosas. Se han comparado los copolímeros según la invención con dos polímeros comparativos (ejemplos **E9** y **E10**). Para permitir una comparación significativa entre los diferentes copolímeros, se han ajustado todas las soluciones poliméricas a un contenido en sólidos del 40 % en peso y, así, se presenta la misma concentración de polímero.

Sin embargo, se debería observar que los presentes ejemplos se proporcionan para fines ilustrativos solo y no se supone que limiten la invención, como se define por las reivindicaciones, adjuntas a la presente.

1. Síntesis de copolímeros

- 25 1.1 Ejemplo E1 (copolímero CP1)

Copolímero a base de ácido isopropenilfosfónico, polietilenglicol monoisoprenil éter-2400 y ácido acrílico en una razón molar de 0,05 : 0,25 : 0,70.

Las siguientes soluciones 1 a 3 se prepararon por separado:

Solución 1:

- 30 12,2 g (0,05 mol) de ácido isopropenilfosfónico (solución acuosa al 50 % en peso)

50,4 g (0,70 mol) de ácido acrílico

100 g de agua

Solución 2:

100 g de agua

- 35 6 g de hipofosfito de sodio

4,5 g de Rongalit C (sal sódica del ácido hidroximetanosulfónico)

0,8 g de sulfato ferroso heptahidratado

Solución 3:

9 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso)

- 40 15 g de agua

A un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y entrada de

ES 2 701 807 T3

- alimentación con dispositivos dosificadores automáticos se añadieron 600 g de agua, 600 g (0,167 mol) de polietilenglicol monoisoprenil éter-2400 (preparado por etoxilación de 3-metil-3-buten-1-ol con ca. 50 mol de óxido de etileno) y 2,40 g de hipofosfito de sodio disueltos en 8 g de agua. Se agitó la mezcla y se termostató a 25 °C. Después se añadió rápidamente un 33 % en peso de la cantidad de solución 1 (54,2 g) al reactor agitado, después se añadieron simultáneamente el resto de la solución 1 y las soluciones 2 y 3.
- 5 Se añadió solución 1 durante un periodo de 15 minutos, las soluciones 2 y 3 durante 25 minutos, respectivamente.
- Después de la terminación de las adiciones se mantuvo la temperatura otros 20 minutos a 30-35 °C hasta que el contenido en peróxido bajó a cero y el contenido en polímero permaneció constante, que se indicó por UPLC (cromatografía líquida de ultrarresolución).
- 10 La solución polimérica ligeramente amarilla, clara, con un contenido en sólidos del 43,1 % en peso se ajustó a un contenido en sólidos del 40 % en peso por la adición de una cantidad apropiada de agua.
- 1.2 Ejemplo E2 (copolímero CP2)
- Copolímero a base de ácido isopropenilfosfónico, polietilenglicol monometalil éter-2400 y ácido acrílico en una razón molar de 0,05 : 0,40 : 0,55.
- 15 Las siguientes soluciones 1 a 3 se prepararon por separado:
- Solución 1:
- 12,2 g (0,05 mol) de ácido isopropenilfosfónico (solución acuosa al 50 % en peso)
 - 39,6 g (0,55 mol) de ácido acrílico
 - 100 g de agua
- 20 Solución 2:
- 100 g de agua
 - 5 g de hipofosfito de sodio
 - 4,5 g de Rongalit C (sal sódica del ácido hidroximetanosulfónico)
 - 0,8 g de sulfato ferroso heptahidratado
- 25 Solución 3:
- 9 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso)
 - 15 g de agua
- A un reactor de vidrio de 3 litros, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y entrada de alimentación con dispositivos dosificadores automáticos se añadieron 960 g de agua, 960 g (0,40 mol) de polietilenglicol monometaliléter éter-2400 (preparado por etoxilación de alcohol metálico con ca. 50 mol de óxido de etileno) y 2,40 g de hipofosfito de sodio disueltos en 8 g de agua. Se agitó la mezcla y se termostató a 30 °C. Después se añadió rápidamente un 33 % en peso de la cantidad de solución 1 (50,6 g) al reactor agitado, después se añadieron simultáneamente el resto de la solución 1 y las soluciones 2 y 3.
- 30 Se añadió solución 1 durante un periodo de 30 minutos, las soluciones 2 y 3 durante 45 minutos, respectivamente.
- 35 Después de la terminación de las adiciones, se mantuvo la temperatura otros 20 minutos a 30-35 °C hasta que el contenido en peróxido bajó a cero y el contenido en polímero permaneció constante, que se indicó por UPLC.
- La solución polimérica ligeramente amarilla, clara, con contenido en sólidos de un 44,1 % en peso se ajustó a un contenido en sólidos del 40 % en peso por la adición de una cantidad apropiada de agua.
- 1.3 Ejemplo E3 (copolímero CP3)
- 40 Copolímero a base de ácido isopropenilfosfónico, polietilenglicol monoisoprenil éter-2400 y ácido acrílico en una razón molar de 0,2 : 0,17 : 0,50.
- Las siguientes soluciones 1 a 3 se prepararon por separado:
- Solución 1:

ES 2 701 807 T3

48 g (0,20 mol) de ácido isopropenilfosfónico (solución acuosa al 50 % en peso)

36 g (0,50 mol) de ácido acrílico

100 g de agua

Solución 2:

5 100 g de agua

4 g de hipofosfito de sodio

3 g de ácido ascórbico

4 g de sulfato ferroso heptahidratado

Solución 3:

10 9 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso)

15 g de agua

15 A un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y entrada de alimentación con dispositivos dosificadores automáticos se añadieron 400 g de agua, 400 g (0,167 mol) de isoprenilpolietilenglicol-2400 (preparado por etoxilación de 3-metil-3-buten-1-ol con ca. 50 mol de óxido de etileno) y 2,40 g de hipofosfito de sodio disueltos en 8 g de agua. Se agitó la mezcla y se calentó a 58-60 °C y la adición de las soluciones 1, 2 y 3 se inició después de manera simultánea.

Se añadió solución 1 durante un periodo de 60 minutos, las soluciones 2 y 3 durante 90 minutos, respectivamente.

Después de la terminación de las adiciones se mantuvo la temperatura de 15-20 minutos más a 60 °C hasta que el contenido en peróxido bajó a cero y el contenido en polímero permaneció constante, que se indicó por UPLC.

20 La solución polimérica ligeramente amarilla, clara, con contenido en sólidos del 41,5 % en peso se ajustó a un contenido en sólidos del 40 % en peso por la adición de una cantidad apropiada de agua.

1.4 Ejemplo E4 (copolímero CP4)

Copolímero a base de ácido isopropenilfosfónico, polietilenglicol monometalil éter y ácido acrílico en una razón molar de 0,20 : 0,30 : 0,50.

25 Las siguientes soluciones 1 a 3 se prepararon por separado:

Solución 1:

48 g (0,20 mol) de ácido isopropenilfosfónico (solución acuosa al 50 % en peso)

36 g (0,50 mol) de ácido acrílico

100 g de agua

30 Solución 2:

100 g de agua

4 g de hipofosfito de sodio

3 g de ácido ascórbico

4 g de sulfato ferroso heptahidratado

35 Solución 3

9 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso)

15 g de agua

40 A un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y entrada de alimentación con dispositivos dosificadores automáticos se añadieron 720 g de agua, 720 g (0,30 mol) de polietilenglicol monometalil éter-2400 (preparado por etoxilación de alcohol metálico con ca. 50 mol de óxido de

etileno) y 2,40 g de hipofosfito de sodio disueltos en 8 g de agua. Se agitó la mezcla y se calentó a 58-60 °C y se inició la adición de las soluciones 1, 2 y 3 después de manera simultánea.

Se añadió solución 1 durante un periodo de 60 minutos, las soluciones 2 y 3 durante 90 minutos, respectivamente.

5 Después de la terminación de las adiciones se mantuvo la temperatura de 15-20 minutos más a 60 °C hasta que el contenido en peróxido bajó a cero y el contenido en polímero permaneció constante, que se indicó por UPLC.

La solución polimérica ligeramente amarilla, clara, con contenido en sólidos del 42,8 % en peso se ajustó a un contenido en sólidos del 40 % en peso por la adición de una cantidad apropiada de agua.

1.5 Ejemplo E5 (copolímero CP5)

10 Copolímero a base de ácido isopropenilfosfónico, polietilenglicol monoisoprenil éter-2400, acrilato de hidroxietilo y ácido acrílico en una razón molar de 0,20 : 0,30 : 0,25 : 0,25.

Las siguientes soluciones 1 a 3 se prepararon por separado:

Solución 1:

48 g (0,20 mol) de ácido isopropenilfosfónico (solución acuosa al 50 % en peso)

29 g (0,25 mol) de acrilato de hidroxietilo

15 18 g (0,25 mol) de ácido acrílico

100 g de agua

Solución 2:

100 g de agua

4 g de hipofosfito de sodio

20 3 g de ácido ascórbico

4 g de sulfato ferroso heptahidratado

Solución 3:

9 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso)

15 g de agua

25 A un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y entrada de alimentación con dispositivos dosificadores automáticos se añadieron 720 g de agua, 720 g (0,30 mol) de polietilenglicol monoisoprenil éter-2400 (preparado por etoxilación de 3-metil-3-buten-1-ol con ca. 50 mol de óxido de etileno) y 2,40 g de hipofosfito de sodio disueltos en 8 g de agua. Se agitó la mezcla y se calentó a 58-60 °C y la adición de las soluciones 1, 2 y 3 se inició después de manera simultánea.

30 Se añadió solución 1 durante un periodo de 60 minutos, las soluciones 2 y 3 durante 90 minutos, respectivamente. Después de la terminación de las adiciones se mantuvo la temperatura de 15-20 minutos más a 60 °C hasta que el contenido en peróxido bajó a cero y el contenido en polímero permaneció constante, que se indicó por UPLC.

La solución polimérica ligeramente amarilla, clara, con contenido en sólidos del 42,3 % en peso se ajustó a un contenido en sólidos del 40 % en peso por la adición de una cantidad apropiada de agua.

35 1.6 Ejemplo E6 (copolímero CP6)

Copolímero de ácido isopropenilfosfónico, polietilenglicol monometalil éter-2400, acrilato de hidroxietilo y ácido acrílico en una razón molar de 0,20 : 0,30 : 0,25 : 0,25.

Las siguientes soluciones 1 a 3 se prepararon por separado:

Solución 1:

40 48 g (0,20 mol) de ácido isopropenilfosfónico (solución acuosa al 50 % en peso)

29 g (0,25 mol) de acrilato de hidroxietilo

18 g (0,25 mol) de ácido acrílico

100 g de agua

Solución 2:

100 g de agua

5 4 g de hipofosfito de sodio

3 g de ácido ascórbico

4 g de sulfato ferroso heptahidratado

Solución 3:

9 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso)

10 15 g de agua

15 A un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y entrada de alimentación con dispositivos dosificadores automáticos se añadieron 720 g de agua, 720 g (0,30 mol) de polietilenglicol monomonometalil éter-2400 (preparado por etoxilación de alcohol metalílico con ca. 50 mol de óxido de etileno) y 2,40 g de hipofosfito de sodio disueltos en 8 g de agua. Se agitó la mezcla y se calentó a 60-62 °C y la adición de las soluciones 1, 2 y 3 se inició después de manera simultánea.

Se añadió solución 1 durante un periodo de 60 minutos, las soluciones 2 y 3 durante 90 minutos, respectivamente.

Después de la terminación de las adiciones se mantuvo la temperatura de 15-20 minutos más a 60 °C hasta que el contenido en peróxido bajó a cero y el contenido en polímero permaneció constante, que se indicó por UPLC.

20 La solución polimérica ligeramente amarilla, clara, de contenido en sólidos del 42,3 % en peso se ajustó a un contenido en sólidos del 40 % en peso por la adición de una cantidad apropiada de agua.

1.7 Ejemplo E7 (copolímero CP7)

Copolímero de ácido vinilfosfónico, polietilenglicol monoisoprenil éter-2400 y ácido acrílico en una razón molar de 0,20 : 0,30 : 0,50.

Las siguientes soluciones 1 a 3 se prepararon por separado:

25 Solución 1:

43,2 (0,20 mol) de ácido vinilfosfónico (solución acuosa al 50 % en peso)

36 g (0,50 mol) de ácido acrílico

100 g de agua

Solución 2:

30 100 g de agua

4 g de hipofosfito de sodio

3 g de ácido ascórbico

4 g de sulfato ferroso heptahidratado

Solución 3:

35 9 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso)

15 g de agua

40 A un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y entrada de alimentación con dispositivos dosificadores automáticos se añadieron 720 g de agua, 720 g (0,30 mol) de polietilenglicol monoisoprenil éter-2400 (preparado por etoxilación de 3-metil-3-buten-1-ol con ca. 50 mol de óxido de etileno) y 2,40 g de hipofosfito de sodio disueltos en 8 g de agua. Se agitó la mezcla y se calentó a (58-60) °C y la adición de las soluciones 1, 2 y 3 se inició después de manera simultánea.

ES 2 701 807 T3

Se añadió solución 1 durante un periodo de 60 minutos, las soluciones 2 y 3 durante 90 minutos, respectivamente.

Después de la terminación de las adiciones se mantuvo la temperatura de 15-20 minutos más a 60 °C hasta que el contenido en peróxido bajó a cero y el contenido en polímero permaneció constante, que se indicó por UPLC.

- 5 La solución polimérica ligeramente amarilla, clara, de contenido en sólidos del 41,3 % en peso se ajustó a un contenido en sólidos del 40 % en peso por la adición de una cantidad apropiada de agua.

1.8 Ejemplo E8 (copolímero CP8)

Copolímero de ácido vinilfosfónico, polietilenglicol monometalil éter-2400 y ácido acrílico en una razón molar de 0,20 : 0,30 : 0,50.

Las siguientes soluciones 1 a 3 se prepararon por separado:

- 10 Solución 1:

43,2 (0,20 mol) de ácido vinilfosfónico (solución acuosa al 50 % en peso)

36 g (0,50 mol) de ácido acrílico

100 g de agua

Solución 2:

- 15 100 g de agua

4 g de hipofosfito de sodio

3 g de ácido ascórbico

4 g de sulfato ferroso heptahidratado

Solución 3:

- 20 9 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso)

15 g de agua

- 25 A un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y entrada de alimentación con dispositivos dosificadores automáticos se añadieron 720 g de agua, 720 g (0,30 mol) de polietilenglicol monometalil éter-2400 (preparado por etoxilación de alcohol metálico con ca. 50 mol de óxido de etileno) y 2,40 g de hipofosfito de sodio disueltos en 8 g de agua. Se agitó la mezcla y se calentó a 58-60 °C y la adición de las soluciones 1, 2 y 3 se inició después de manera simultánea.

Se añadió solución 1 durante un periodo de 60 minutos, las soluciones 2 y 3 durante 90 minutos, respectivamente.

Después de la terminación de las adiciones se mantuvo la temperatura de 15-20 minutos más a 60 °C hasta que el contenido en peróxido bajó a cero y el contenido en polímero permaneció constante, que se indicó por UPLC.

- 30 La solución polimérica ligeramente amarilla, clara, de contenido en sólidos del 41,5 % en peso se ajustó a un contenido en sólidos del 40 % en peso por la adición de una cantidad apropiada de agua.

1.9 Ejemplo comparativo E9 (copolímero VP1)

Copolímero a base de polietilenglicol monoisoprenil éter-2400 y ácido acrílico en una razón molar de 0,3 : 1,0.

Las siguientes soluciones 1 y 2 se prepararon por separado:

- 35 Solución 1:

2 g de ácido mercaptoacético

1 g de ácido ascórbico

200 g de agua

Solución 2:

- 40 72 g (1 mol) de ácido acrílico

160 g de agua

5 A un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y entrada de alimentación con dispositivos dosificadores automáticos se añadieron 790 g de agua, 720 g (0,31 mol) de polietilenglicol monoisoprenil éter-2400 (preparado por etoxilación de 3-metil-3-buten-1-ol con ca. 50 mol de óxido de etileno) y, en un periodo de 10 minutos, 3 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso) disueltos en 40 g de agua.

10 Se agitó la mezcla y se termostató a 60 °C y la adición de las soluciones 1 y 2 se inició después de manera simultánea y se añadió durante periodos de 3,5 y 3 horas, respectivamente. Después de la terminación de las adiciones se mantuvo la temperatura 1 hora a 60 °C hasta que el contenido en peróxido bajó a cero y el contenido en polímero permaneció constante, que se indicó por UPLC.

Se obtuvo una solución polimérica ligeramente amarilla, clara, de contenido en sólidos del 40 % en peso.

1.10 Ejemplo comparativo E10 (SNFP)

15 Polímero sulfonado de naftaleno-formaldehído (SNFP) MIGHTY-150 (KAO Corp. Tokio), un agente dispersante comercial para preparaciones que contienen cemento hidráulico, es la sal sódica de un policondensado sulfonado de naftaleno-formaldehído de peso molecular promedio de 5000 a 6000 g/mol.

2. Propiedades de flujo con diferentes polímeros

20 Los siguientes ejemplos demuestran el efecto mejorado de los polímeros inventivos sobre la fluidez y la trabajabilidad del hormigón fresco. Los polímeros inventivos **CP1** a **CP8** (ejemplos **E1** a **E8**) se ensayaron como soluciones al 40 % en peso en hormigón plástico y fluido. También se ensayaron los polímeros comparativos **VP1** y **VP2** (ejemplos **E9** y **E10**) y se compararon en este contexto.

25 La consistencia del hormigón recién preparado, es decir, la movilidad o viscosidad es la característica de trabajabilidad más importante. Para medir la consistencia de las muestras de hormigón que contienen los polímeros inventivos y comparativos, se aplicaron el «ensayo de asentamiento» según ASTM C143 y la «expansión por mesa de flujo» según DIN 1048, parte 1: Se pusieron tres capas de hormigón en un molde con conformación de cono truncado y con ciertas dimensiones. Se comprimieron los contenidos con 25 empujes de una barra de hierro. En la parte superior, se quitó el hormigón de manera uniforme, se retiró de manera vertical la forma. Se midió el asentamiento determinando la diferencia vertical entre la parte superior del molde y el centro original desplazado de la superficie superior de la muestra de ensayo.

30 Se determinó la expansión por mesa de flujo poniendo hormigón en un encofrado de hierro en una mesa de dos partes. Retirando el encofrado se preparó un cuerpo de hormigón con conformación de cono truncado. Después, se elevó el área de la mesa por un lado 4 cm y se dejó caer; este procedimiento se realizó 15 veces mientras se extendía el hormigón en la mesa. El diámetro promedio de la torta formada corresponde a la expansión por mesa de flujo.

35 Para comparar los resultados del ensayo obtenidos y relacionarlos con la consistencia, se puede clasificar el hormigón recién preparado en intervalos de consistencia como se muestra en la tabla 1:

Tabla 1: Intervalos de consistencia de hormigón fresco (DIN 18555, parte 2)

Notación de consistencia	Caída [cm]	Expansión por mesa de flujo [cm]
K1 = rígido	< 1	< 30
K2 = semiplástico	1 a 9	30 a 40
K3 = plástico	10 a 15	41 a 50
K4 = hormigón fluido	> 15	> 50

40 Se usa hormigón fluido, cuando se requieren velocidades de inserción altas (por ejemplo, de 50 a 150 m³/hora) o cuando el encofrado y el refuerzo de una parte de la construcción no permite la compactación del hormigón por vibración.

Se puede preparar hormigón con consistencias K2 o K3 por adición en vez de cantidades altas de fluidizadores

ES 2 701 807 T3

poliméricos acuosos (también denominados como superplastificantes), cuando se requiere una resistencia mecánica aumentada a una trabajabilidad restante igual.

- 5 Para un hormigón recién preparado las propiedades de flujo dependen de la dosis del superplastificante y de la composición de la mezcla de hormigón fresco. Normalmente, se añaden cantidades de materia sólida de 0,2 a 1,5 % (en forma acuosa disuelta) en relación con el contenido de cemento del hormigón.

Tabla 2: Composición de mezcla de hormigón fresco usada para ejemplos de ensayo.

Componente	Cantidad [kg]
Cemento Portland normal tipo 1	7,5
Carga de caliza	1,5
Arena, tamaño de grano hasta 1,2 mm	9,5
Arena, tamaño de grano de 1,2 mm a 4,0 mm	8,0
Arena, tamaño de grano de 4,0 mm a 8,0 mm	4,5
Grava de la mina de 8 mm a 16 mm	9,5
Grava de la mina de 16 mm a 32 mm	17,0
Mezcla total de agua	3,4
Fluidificante (solución al 40 % en peso de polímeros E1-E10)	0,05

- 10 Se premezclan cemento y agregados durante 15 segundos en un mezclador de circulación forzada de 50 litros para hormigón. El agua de mezcla, que contiene una de las soluciones de copolímero al 40 % en peso descritas en los ejemplos **E1** a **E10**, se añadió lentamente con agitación durante un periodo de 20 segundos. Después se mezcló el lote en estado húmedo durante unos 60 segundos adicionales. Después se cargó inmediatamente una parte del hormigón fresco en el molde para la determinación de la expansión por mesa de flujo y el asentamiento.

- 15 Se prepararon las mezclas de ensayo de hormigón **T1** a **T10** y se ensayaron según el procedimiento descrito anteriormente. La expansión por mesa de flujo y el asentamiento se midieron inmediatamente después de la mezcla y se midieron de nuevo después de 60 minutos y 120 minutos, respectivamente. Se realizó una mezcla del hormigón durante 5 segundos antes de cada nueva medición. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: Comportamiento del flujo dependiendo del tiempo de hormigón con una razón de agua a cemento $w/c = 0,47$ usando soluciones inventivas y comparativas de polímero de proporción del 40 % en peso.

Mezcla ensayo	de	Polímero/Ejemplo	Dosis [% en peso de cemento]	Asentamiento/Expansión por mesa de flujo [cm] x minutos después de mezcla		
				x = 0	x = 60	x = 120
T1		E1	0,60	21/59	21/57	20/55
T2		E2	0,60	20/60	22/58	20/57
T3		E3	0,60	23/60	21/59	20/58
T4		E4	0,60	21/61	20/60	19/57

Mezcla de ensayo	Polímero/Ejemplo	Dosis [% en peso de cemento]	Asentamiento/Expansión por mesa de flujo [cm] x minutos después de mezcla		
			x = 0	x = 60	x = 120
T5	E5	0,60	16/51	18/55	21/57
T6	E6	0,60	15/50	18/55	20/57
T7	E7	0,60	21/61	22/60	21/60
T8	E8	0,60	22/60	22/60	20/57
T9	E9	0,60	19/57	18/55	16/53
T10	E10	0,60	12/43	-	-

La tabla 3 muestra una vida del asentamiento de larga duración sorprendentemente y una expansión por mesa de flujo casi constante de las muestras de ensayo que contenían copolímeros inventivos durante un periodo de 120 minutos.

- 5 Por otra parte, las mezclas comparativas de ensayo **T9** y **T10** muestran una tendencia a endurecimiento considerable ya a los 60 minutos después de mezcla.

3. Sensibilidad de los polímeros sobre la calidad del cemento

- 10 En los siguientes experimentos, se ha realizado una serie de ensayos de flujo con hormigón a base de cementos de diferentes regiones tratadas con diferentes polímeros. Para ensayo, se seleccionaron 4 cementos Portland ordinarios (CPO) de 4 regiones diferentes de China (Norte, Este, Sur, Oeste) y se usaron en un hormigón mezclado estándar chino de grado C30. Las especificaciones de la mezcla de hormigón se proporcionan en la tabla 4.

Tabla 4: Mezcla de hormigón usada para los experimentos

Componente	Tipo	Cantidad [kg/m ³]
Cemento	CPO 42,5*	280
Cenizas volantes		80
Agregados finos	Arena de río 2,5 mm	726
Agregados gruesos	Piedra molida 16 - 31,5 mm	1089
Agua		185
* de 4 regiones diferentes		

Los siguientes polímeros se usaron para estas series de experimentos:

- 15
- Polímero **A**: El polímero A es similar al copolímero **VP1** (ejemplo comparativo **E9**), pero con acrilato de polietilenglicol en vez de polietilenglicol isoprenil éter.
 - Polímero **B**: El polímero B es similar al copolímero **VP1** (ejemplo comparativo **E9**), pero con polietilenglicol alil éter en vez de polietilenglicol isoprenil éter.

- Los polímeros **E7** y **E9** como se describieron anteriormente.

Estos polímeros se compararon considerando su capacidad para mantener el asentamiento en composiciones de hormigón con cementos de diferentes regiones. Todos los polímeros se usaron en la forma de soluciones acuosas con un contenido en sólidos del 20 % en peso. Se proporcionan los correspondientes resultados en la tabla 5.

5 Tabla 5: Efectos de los polímeros **A**, **B**, **E7** y **E9** en mezclas de hormigón según la tabla 4 con cementos de diferentes regiones.

Origen del cemento/dosis de polímero [% en peso]	Asentamiento [cm] después de x minutos			
	Polímero	x = 0	x = 60	x = 120
Norte / 0,75	A	22,5	20,0	14,0
	B	20,5	18,0	8,0
	E9	21,5	19,0	<5
	E7	22,0	22,0	19,5
Este / 0,8	A	22,0	19,0	12
	B	21,0	16,0	<5
	E9	21,5	20,0	17,0
	E7	21,0	21,0	21,0
Sur / 0,8	A	22,0	20,5	12
	B	20,5	13,0	<5
	E9	20,0	18,0	10,0
	E7	21,0	20,5	20,5
Oeste / 0,85	A	22,0	19,0	14
	B	20,5	17,5	<5
	E9	21,5	20,0	16,0
	E7	21,5	21,0	20,0

10 Debido a sus diferentes orígenes, los cementos de diferentes regiones tendrán composiciones y propiedades ligeramente diferentes. Como se puede deducir de la tabla 5, los polímeros según la presente invención (polímero **E7**) son mucho menos sensibles a dichas variaciones en las composiciones de cemento que otros polímeros (polímeros **A**, **B** y **E9**).

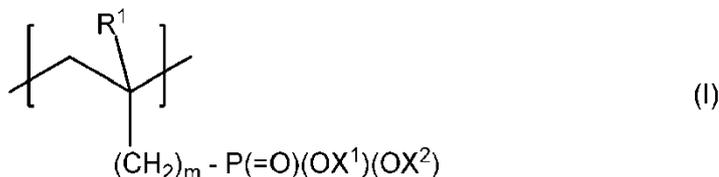
No obstante, la velocidad de reducción del agua de los polímeros según la invención es comparable a los polímeros a base de acrilato estándares tales como el polímero **A**.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero, en particular un agente dispersante para sistemas endurecibles de manera hidráulica, que comprende:

i) de 1 a 30 % en moles de al menos una unidad estructural **S1** de fórmula I

5



donde

R¹, independientemente uno de otro, es H o CH₃;

m, independientemente uno de otro, se representa por uno de los números enteros 0, 1, 2 o 3;

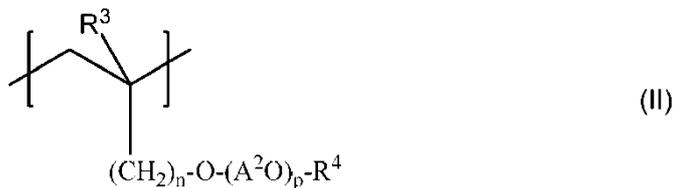
10 X¹ y X², independientemente uno de otro, es hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal di- o trivalente, un ion amonio o un grupo amonio orgánico, un grupo alquilo C₁-C₃, un grupo hidroxietilo, un grupo hidroxipropilo o un grupo de fórmula (A¹O)_k-R², en donde:

A¹, independientemente uno de otro, se representa por un grupo alquileo C₂-C₄;

15 R², independientemente uno de otro, es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo fenilo o un grupo aril C₇-C₁₂-alquilo,

k, independientemente uno de otro, se representa por un número entero de desde 2 a 350;

ii) de 10 a 80 % en moles de al menos una unidad estructural **S2** de fórmula II



20 donde

R³, independientemente uno de otro, es H o CH₃;

R⁴, independientemente uno de otro, se representa por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo fenilo o un grupo aril C₇-C₁₂-alquilo;

A², independientemente uno de otro, se representa por un grupo alquileo C₂-C₄;

25 n, independientemente uno de otro, se representa por un número entero de 0 a 2;

p, independientemente uno de otro, se representa por un número entero de 1 a 350;

iii) de 5 a 80 % en moles de al menos una unidad estructural **S3** de fórmula III



30 donde

R⁵, independientemente uno de otro, es H o CH₃;

Y, independientemente uno de otro, se representa por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal

alcalinotérreo, un ion de metal divalente o trivalente, un grupo alquilo C₁-C₃, un hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un residuo de fórmula (A³O)_q, donde:

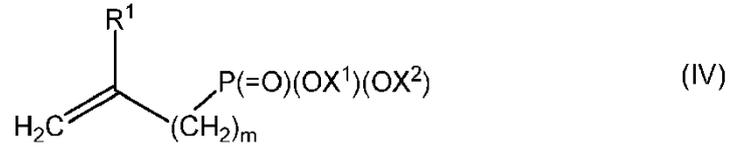
A³, independientemente uno de otro, se representa por un grupo alquileo C₂-C₄ y

q, independientemente uno de otro, se representa por un número entero de 1 a 350;

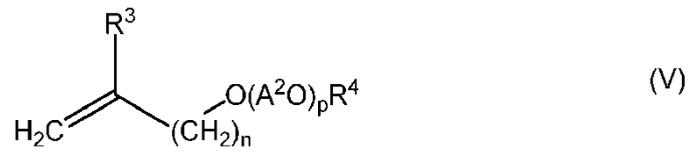
- 5 iv) de 0 a 40 % en moles de al menos una unidad estructural adicional **S4** que difiere de las unidades estructurales **S1**, **S2** y **S3**, por lo cual las cantidades de cada unidad estructural **S1**, **S2**, **S3** y **S4** se basan en la cantidad total de todas las unidades estructurales en el copolímero.
2. El copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado por que** R¹ = CH₃ y m = 0.
3. El copolímero según la reivindicación 1, en donde R¹ = H y m = 0.
- 10 4. El copolímero según la reivindicación 1, en donde R¹ = H y/o CH₃ y en donde m = 1.
5. El copolímero según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde X¹ y X², independientemente uno de otro, se representan por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente.
6. El copolímero según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde R³ = CH₃ y n = 2.
- 15 7. El copolímero según al menos una de las reivindicaciones 1-5, en donde R³ = CH₃ y n = 1.
8. El copolímero según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde A² representa un grupo alquileo C₂ y/o C₃, preferiblemente A² representa un grupo alquileo C₂ y p = 25 - 80, preferiblemente p = 40 - 60.
9. El copolímero según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde R⁵ = H o CH₃ y en donde Y = hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente.
- 20 10. El copolímero según al menos una de las reivindicaciones 1-8, en donde R⁵ = H e Y = hidroxietilo.
11. El copolímero según las reivindicaciones 2, 6, 8 o 9, en donde R¹ = CH₃, m = 0 y X¹ y X², independientemente uno de otro, se representan por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente,
- R³ = CH₃, n = 2, A² = grupo alquileo C₂ y/o C₃ y p = 25 - 80 y
- 25 R⁵ = H e Y = hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente.
12. El copolímero según las reivindicaciones 2, 7, 8 o 9, en donde:
- R¹ = CH₃, m = 0 y X¹ y X², independientemente uno de otro, se representan por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente,
- 30 R³ = CH₃, n = 1, A² = grupo alquileo C₂ y/o C₃, p = 25 - 80 y
- R⁵ = H e Y = hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente.
13. El copolímero según las reivindicaciones 4, 5, 6, 8 o 9, en donde:
- R¹ = H, m = 1 y X¹ y X², independientemente uno de otro, se representan por hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal divalente o trivalente,
- 35 R³ = CH₃, n = 2 y X¹ = X² = H, A² = grupo alquileo C₂ y/o C₃, p = 25 - 80 y
- R⁵ = H e Y = hidrógeno, un ion de metal alcalino o un ion de metal divalente o trivalente.
14. Composición de aglutinante, en particular un mortero, un hormigón o una composición cementosa o una escayola, que comprende al menos un copolímero según al menos cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y al menos un aglutinante mineral, preferiblemente cemento o yeso.
- 40 15. Uso de un copolímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, para mejorar el tratamiento de composiciones endurecibles de manera hidráulica.
16. Un método para la preparación de un copolímero según al menos una de las reivindicaciones 1-13, que

comprende la copolimerización de:

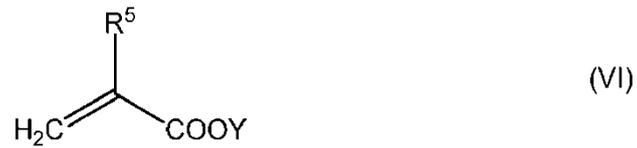
i) de 1 a 30 % en moles de al menos un monómero **M1** de fórmula IV



5 ii) de 10 a 80 % en moles de al menos un monómero **M2** de fórmula V



iii) de 5 a 80 % en moles de al menos un monómero **M3** de fórmula VI



10

iv) de 0 a 40 % en moles de un monómero adicional **M4** que difiere de los monómeros **M1**, **M2** y **M3**, por lo cual R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , X^1 , X^2 , A^2 , Y , m , n y p se definen como en la reivindicación 1.

15