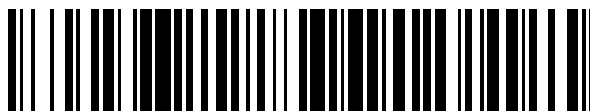


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 901**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 103/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2008 PCT/FR2008/001731**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2009 WO09103885**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2008 E 08872715 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2238088**

54 Título: **Uso de un adyuvante para aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio**

30 Prioridad:

14.12.2007 FR 0708715

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2019

73 Titular/es:

**ETEX BUILDING PERFORMANCE
INTERNATIONAL (100.0%)
500 rue Marcel Demonque, Zone du Pôle
Technologique Agroparc
8400 Avignon, FR**

72 Inventor/es:

**FAURE, JEAN-MICHEL;
RINALDI, DAVID y
NARANJO, HORACIO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 709 901 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

Uso de un adyuvante para aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio

5 La presente invención tiene como objetivo el uso de adyuvante en aglutinantes hidráulicos, en particular en los revestimientos a base de yeso o a base de sulfato de calcio anhidro.

Los revestimientos actuales a base de yeso contienen generalmente diversos aditivos o adyuvantes que permiten controlar la reología del revestimiento y/o el paso del revestimiento. En particular, para los fabricantes es interesante
 10 proponer revestimientos listos para su uso en forma de pasta líquida o semilíquida en los que la hidratación del sulfato de calcio se bloquea mediante agentes de bloqueo. La ventaja de este tipo de revestimiento listo para su uso es que el usuario no tiene necesidad de proceder a la mezcla de agua y de yeso (mortero). Este bloqueo también permite que el revestimiento permanezca en forma de pasta líquida o semilíquida y que no se endurezca en su embalaje. Además el usuario del revestimiento tendrá necesidad de desbloquear el yeso para permitir la
 15 recuperación de la hidratación mediante la adición de un agente de desbloqueo.

Sin embargo para que el usuario pueda realizar su obra en buenas condiciones, es necesario que el revestimiento continúe siendo lo suficientemente fluido después de su desbloqueo para que se pueda manejar fácilmente durante toda la realización de la construcción.
 20

Sin embargo cuando se usa un agente bloqueante, tal como polímeros de ácido acrílico, en cuanto al revestimiento se desbloquea por dicho agente de desbloqueo, la reología del revestimiento se controla mal. En efecto el revestimiento pierde poco a poco su fluidez.

25 Con el fin de responder a las exigencias de los usuarios llegó a ser necesario encontrar otro medio para dominar la fluidez después de desbloqueo de los revestimientos a base de yeso bloqueado.

El problema que se propone resolver la intervención también es proporcionar un nuevo adyuvante adecuado para fluidificar y bloquear las composiciones de aglutinantes hidráulicos.
 30

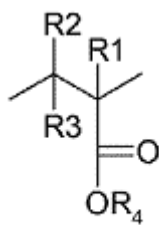
La solicitud de patente US 2004/0187741 describe un revestimiento listo para su uso que comprende carbonato cálcico calcinado como aglutinante hidráulico y ácido acrílico o una de sus sales, agente bloqueante.

La solicitud de patente DE 100 63 291 describe el uso de agentes fluidificantes a base de policarboxilato para capas de flujo a base de anhidrita.
 35

La solicitud de patente WO 98/28353 describe el uso de ciertos polímeros que comprenden grupos carboxilo como fluidificante en materiales de construcción minerales listos para su uso.

40 De manera inesperada, los inventores encontraron que es posible usar copolímeros de ácido acrílico y de poli(oxi)alquileo para obtener un adyuvante útil como agente fluidificante y agente bloqueante para los aglutinantes hidráulicos.

Con este objetivo la presente invención propone el uso de al menos un copolímero o una de sus sales como agente fluidificante y agente bloqueante para una composición que comprende agua y un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio dicho copolímero comprendiendo al menos un motivo de fórmula (I)
 45



(I)

50 en la que

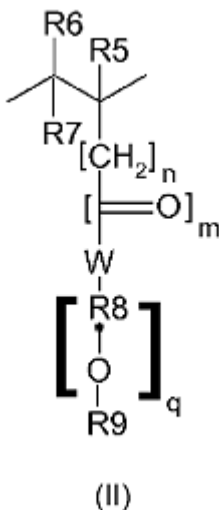
R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀, o un radical -(CH₂)_p-COOR o una forma ionizada del mismo con p igual a 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o incluso R es un radical alquilo en C₁ a C₆;

55

R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario;

y dicho copolímero comprendiendo al menos un motivo de fórmula (II)

5



con

- 10 R5, R6, R7 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀ o un radical -(CH₂)_n-(C=O)_m-W- (R8-O)_q-R9;
 R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado en C₂ a C₂₀;
 R9 representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀;
 W representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno;
 15 n es un número entero que comprende de 0 a 2;
 m es un número entero igual a 0 o 1;
 q es un número entero que comprende 2 y 30;

20 y en el que la masa molar de dicho copolímero está comprendido de 500 a 18 000 daltons, la proporción relativa de motivo (I) con respecto al motivo (II) en el copolímero comprende de 70/30 a 99/1.

La invención también propone la composición que comprende agua, un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio, y al menos dicho copolímero o una de sus sales.

25 Por último, la invención propone elementos para el campo de la construcción obtenidos a partir de un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio que comprenden al menos dicho copolímero o una de sus sales.

30 La invención ofrece ventajas determinantes, en particular el adyuvante usado de acuerdo con la invención permite bloquear la hidratación del sulfato de calcio durante al menos 3 meses, 12 meses, también al menos 18 meses, incluso 24 meses, según la cantidad de adyuvante usada.

35 La invención ofrece como otra ventaja que el adyuvante usado de acuerdo con la invención permite por parte de su propiedad fluidificante formular revestimientos usando cantidades de agua reducidas con respecto a las cantidades usadas habitualmente.

Otra ventaja de la presente invención es que el adyuvante usado de acuerdo con la invención se usa como agente fluidificante y agente bloqueante, lo que evita recurrir a 2 aditivos diferentes para obtener el mismo resultado. El adyuvante usado de acuerdo con la invención se puede calificar de producto « 2 en 1 ».

40 Otra ventaja de la presente invención es que el revestimiento presenta una evolución menor de su reología en el periodo posterior al desbloqueo. Habitualmente, usando los agentes de desbloqueo clásicos, el usuario intenta añadir agua a la formulación para mantener el revestimiento fluido lo que disminuye la resistencia mecánica del producto acabado. En efecto, la presencia de agua deteriora las propiedades mecánicas del material endurecido, y ocasionalmente puede provocar la aparición de fisuras.

45 Por último la invención tiene como ventaja que se puede realizar en todas las industrias, en particular en la industria de la edificación, la industria química (fabricantes de adyuvantes) y en el conjunto de los mercados de la

construcción (edificación, ingeniería civil o fábrica de prefabricación), en la industria de la construcción de elementos de yeso.

5 Otras ventajas y características de la invención aparecerán claramente con la lectura de la descripción y de los ejemplos proporcionados, a modo puramente ilustrativo y no limitante, que siguen a continuación.

Por la expresión adyuvante, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a cualquier compuesto que incorporado en una formulación permite proporcionar propiedades particulares.

10 Por la expresión aglutinantes, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a todo compuesto que tenga la propiedad de proporcionar cohesión a la formulación en la que se incorpora, y permite proporcionar características mecánicas a dicha formulación (por ejemplo resistencia en compresión, en tracción, adherencia). Este aglutinante está destinado a unir elementos inertes tales como granulados.

15 Por la expresión aglutinantes hidráulicos, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a todo compuesto que tenga la propiedad de hidratarse en presencia de agua y en el que la hidratación permita obtener un sólido que tenga características mecánicas. La expresión aglutinante hidráulico también se refiere a los aglutinantes hídricos.

20 Por la expresión paso, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia al paso al estado sólido mediante reacción química.

25 Por la expresión revestimiento, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a una formulación semilíquida que después de usó para adquirir propiedades mecánicas. A modo de ejemplo de revestimiento, se pueden mencionar los revestimientos de taponamiento, relleno, mampostería, alisado o acabado.

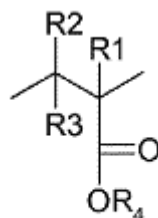
Por la expresión agente bloqueante, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a cualquier adyuvante que permita impedir el paso de cualquier aglutinante hidráulico.

30 Por la expresión agente de desbloqueo, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a cualquier adyuvante que permitan suprimir la acción bloqueante del agente bloqueante. A modo de agente de desbloqueo que conviene de acuerdo con la invención, se puede mencionar el sulfato de aluminio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, hidrogenosulfato de sodio, hidrogenosulfato de potasio, sulfato de aluminio y potasio, sulfato de calcio dihidratado y sus mezclas.

35 Por la expresión agente fluidificante, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a cualquier adyuvante que permita dar fluidez.

40 Por la expresión elementos para el campo de la construcción, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a cualquier elemento constitutivo de una construcción tal como por ejemplo un suelo, un muro, un tabique, un techo, una viga, una superficie de trabajo, una cornisa.

45 La invención se refiere al uso de al menos un copolímero o una de sus sales como agente fluidificante y agente bloqueante para una composición que comprende agua y un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio dicho copolímero comprendiendo al menos un motivo de fórmula (I)



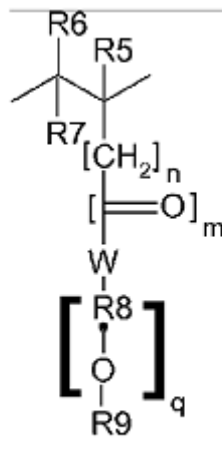
(I)

en la que

50 R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀, o un radical -(CH₂)_p-COOR o una forma ionizada del mismo con p igual a 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o incluso R es un radical alquilo en C₁ a C₆;

55 R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario;

y dicho copolímero comprendiendo al menos un motivo de fórmula (II)



(II)

con

- 5 R5, R6, R7 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀ o un radical -(CH₂)_n-(C=O)_m-W- (R8-O)_q-R9;
 R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado en C₂ a C₂₀;
 R9 representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀;
 W representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno;
 10 n es un número entero que comprende de 0 a 2;
 m es un número entero igual a 0 o 1;
 q es un número entero que comprende 2 y 30;

15 y en el que la masa molar de dicho copolímero comprende de 500 a 18 000 daltons, la proporción relativa de motivo (I) con respecto al motivo (II) en el copolímero comprende de 70/30 a 99/1.

De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un radical R1 que representa un átomo de hidrógeno.

20 De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un radical R2 que representa un átomo de hidrógeno.

De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un radical R3 que representa un átomo de hidrógeno.

25 De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un radical R4 que representa un átomo de hidrógeno.

30 De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un radical R5 que representa un átomo de hidrógeno.

De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un radical R6 que representa un átomo de hidrógeno.

35 De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un radical R7 que representa un átomo de hidrógeno.

De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un átomo W que representa un átomo de oxígeno.

40 De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un radical R8 que representa un radical alquilo en C₂.

45 De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un radical R9 que representa un radical alquilo en C₁ o un átomo de hidrógeno.

El copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales tiene un número entero q comprendido entre 2 y 30, de preferencia comprendido de 4 a 25.

ES 2 709 901 T3

El copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales se puede usar como agente fluidificante y agente bloqueante.

5 En particular, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales se puede usar para bloquear un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio, en particular los revestimientos a base de yeso.

Más particularmente el copolímero usado de acuerdo con la invención permitirá formular revestimientos que contengan al menos agua y controlar la fluidez de dicho revestimiento después del desbloqueo.

10 Incluso más particularmente, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales conviene muy particularmente para bloquear y para controlar la fluidez de los revestimientos a base de yeso bloqueados previamente.

15 En particular, el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales se puede usar como adyuvante para los aglutinantes hidráulicos elegidos entre los yesos o los aglutinantes a base de sulfato de calcio anhidro. Entre los aglutinantes hidráulicos a base de sulfato de calcio, los yesos a base de sulfato de calcio semihidratado (α o β) convienen muy particularmente de acuerdo con la invención o los aglutinantes a base de sulfato de calcio anhidro.

20 El copolímero usado de acuerdo con la invención o sus sales pueden presentar una estructura química variada. En particular, el reparto de los motivos (I) y (II) en el seno del copolímero puede variar de una molécula a Otra. En particular el copolímero usado de acuerdo con la invención puede presentar una estructura de bloque, estadística, alternada, o de gradiente.

25 Por estructura de bloque, de acuerdo con la invención se hace referencia a una estructura que comprende bloques distintos de cada uno de los motivos de monómeros.

30 Por estructura estadística, de acuerdo con la invención se hace referencia a una estructura que comprende los motivos de monómeros repartidos de manera estadística o incluso aleatoria en la cadena del polímero.

Por estructura alternada, de acuerdo con la invención se hace referencia a una estructura en la que los motivos de monómeros se alternan en la cadena del polímero.

35 Por estructura de gradiente, de acuerdo con la invención se hace referencia a una estructura en la que la concentración de cada motivo de monómero varía de forma inversamente proporcional la una con respecto a la otra.

De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención presentará una estructura estadística o de gradiente.

40 Más preferentemente, la proporción relativa de motivo (I) con respecto al motivo (II) comprende de 80/20 a 98/2.

Incluso más preferentemente, la proporción relativa de motivo (I) con respecto al motivo (II) comprende de 85/15 a 97/3.

45 El copolímero usado de acuerdo con la invención o sus sales tienen una masa molar comprendida de 500 a 18 000 daltons, más particularmente comprendida de 1000 a 16 000 daltons, de preferencia comprendida de 1500 a 15 000 daltons, más preferentemente comprendida de 2000 a 10 000, incluso más preferentemente de 2000 a 6000 daltons.

50 El copolímero usado de acuerdo con la invención se puede presentar en forma de sales o en forma ácida, en Su totalidad o en parte. Las sales o los iones que convienen usados de acuerdo con la invención se pueden elegir entre los metales tal como se describen en la clasificación periódica de los elementos, en particular los metales alcalinos o los metales alcalinotérreos. También pueden convenir otros metales, tales como los metales de transición.

55 Los copolímeros se obtienen por copolimerización, de preferencia de tipo radicalario de monómeros apropiados. El experto en la materia puede realizar de forma convencional la copolimerización.

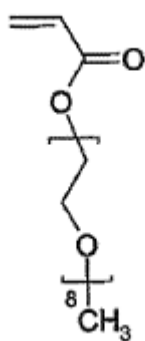
De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención se prepara a partir de monómero de ácido acrílico.

60 De preferencia, el copolímero usado de acuerdo con la invención se prepara a partir de monómero de la siguiente fórmula:



Incluso más preferentemente, el copolímero usado de acuerdo con la invención se prepara a partir de monómero de la siguiente fórmula:

5



La concentración de copolímero usada de acuerdo con la invención en la formulación depende de la aplicación prevista. El copolímero usado de acuerdo con la invención se puede usar en forma de solución líquida, por ejemplo una solución acuosa, en forma de dispersión, o incluso en forma de polvo. De preferencia el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales se usará a una concentración comprendida entre un 0,01 y un 10 %, de preferencia de un 0,1 a un 5 %, incluso más preferentemente de un 0,2 a un 2 % en peso seco de copolímero con respecto al peso seco de aglutinante hidráulico.

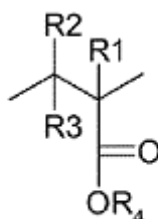
10

Por último, el copolímero formulado se podrá usar solo buena asociación con uno o varios adyuvantes distintos tales como un acelerador, retardador, espesante, agentes reológico u opcionalmente otro dispersante, con el fin de ajustar las propiedades reológicas y de absorción del material.

15

La invención también tiene como objeto una composición que comprende agua, un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio, y al menos un copolímero o una de sus sales usados de acuerdo con la invención dicho copolímero comprendiendo al menos un motivo de fórmula (I)

20



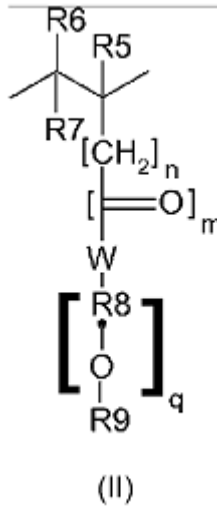
(I)

25 en la que

R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀, o un radical -(CH₂)_p-COOR o una forma ionizada del mismo con p igual a 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o incluso R es un radical alquilo en C₁ a C₆;

30

R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario; y dicho copolímero comprendiendo al menos un motivo de fórmula (II)



con

- 5 R5, R6, R7 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀ o un radical -(CH₂)_n-(C=O)_m-W- (R8-O)_q-R9;
 R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado en C₂ a C₂₀;
 R9 representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀;
 W representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno;
- 10 n es un número entero que comprende de 0 a 2;
 m es un número entero igual a 0 o 1;
 q es un número entero que comprende 2 y 30;

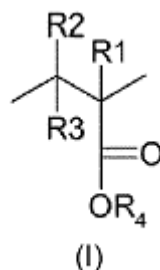
15 y en el que la masa molar de dicho copolímero comprende de 500 a 18 000 daltons, la proporción relativa de motivo (I) con respecto al motivo (II) en el copolímero comprende de 70/30 a 99/1.

El copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales se puede incorporar en el aglutinante hidráulico en forma de solución líquida, en forma de dispersión, o incluso en forma de polvo.

20 El aglutinante hidráulico de acuerdo con la invención se puede usar para la fabricación de elementos para el campo de la construcción, en particular para cualquier elemento constitutivo de una construcción tal como por ejemplo un suelo, un muro, un tabique, un techo, una viga, una cornisa, una superficie de trabajo.

25 La concentración de copolímero usadas de acuerdo con la invención en el revestimiento depende de la aplicación prevista. De preferencia el copolímero usado de acuerdo con la invención o una de sus sales se usará a una concentración comprendida de un 0,05 a un 5 %, de preferencia de un 0,05 a un 2 % en peso de copolímero con respecto al peso del revestimiento.

30 La invención también tiene como otro objeto elementos para el campo de la construcción obtenidos a partir de una composición que comprende agua, un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio, un agente de desbloqueo, y al menos un copolímero o una de sus sales dicho copolímero comprendiendo al menos un motivo de fórmula (I)



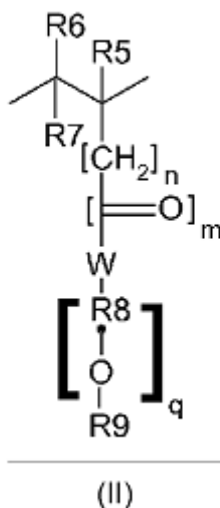
35 en la que

R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁

a C_{20} , o un radical $-(CH_2)_p-COOR$ o una forma ionizada del mismo con p igual a 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o incluso R es un radical alquilo en C_1 a C_6 ;

R_4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario; y dicho copolímero comprendiendo al menos un motivo de fórmula (II)

5



con

- 10 R_5 , R_6 , R_7 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C_1 a C_{20} o un radical $-(CH_2)_n-(C=O)_m-W-(R_8-O)_q-R_9$; R_8 representa un radical alquilo lineal o ramificado en C_2 a C_{20} ; R_9 representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado en C_1 a C_{20} ; W representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno;
- 15 n es un número entero que comprende de 0 a 2;
 m es un número entero igual a 0 o 1;
 q es un número entero que comprende 2 y 30;

y en el que la masa molar de dicho copolímero comprende de 500 a 18 000 daltons, la proporción relativa de motivo (I) con respecto al motivo (II) en el copolímero comprende de 70/30 a 99/1.

20 La figura 1 representa la viscosidad de 3 revestimientos, con o sin copolímero usados de acuerdo con la invención, en función del tiempo.

25 La figura 2 presenta la viscosidad relativa de 3 revestimientos, con o sin copolímero usados de acuerdo con la invención, en función del tiempo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplos

30

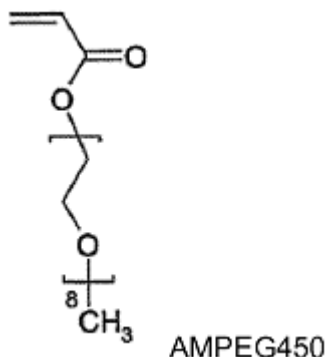
Ejemplo 1 : Síntesis de un copolímero a base de un macromonomero de tipo acrílico - copolímero 1

En un reactor de doble envoltura de 1000 ml, se pesan sucesivamente agua (141,7 g) y ácido tioglicólico (3,79 g). Se prepara un montaje de reacción que comprende una agitación mecánica, un refrigerante, una llegada de nitrógeno y una sonda de temperatura. El medio de reacción se pone a desgasificar en nitrógeno y se calienta a 85 °C con la ayuda de la doble envoltura. Después de alcanzar la temperatura de registro y desgasificación suficiente (aproximadamente 15 minutos), las 3 soluciones que siguen a continuación se añaden progresivamente durante 1 h 30:

- 40 - 7,14 g de vazo68WSP (termocebador de origen en Dupont) en 52,22 g de NaOH 1 M;
 - 9,47 g de ácido tioglicólico en 14,93 g de agua;
 - 39,2 g de AMPEG450 (origen en ALDRICH) en 225 g de agua y 118,1 g de ácido acrílico.

45 El medio de reacción se deja reaccionar todavía durante 30 minutos después de la introducción de todos los reactivos. La solución de copolímero obtenida de ese modo se deja refrigerar y a continuación se neutraliza con 61,2 g de NaOH en pastillas. Se obtiene una solución acuosa incolora transparente, cuyo pH es igual a 6.

La masa molar en peso del copolímero obtenido es de 3000 daltons (Pm). Se evaluó mediante cromatografía de exclusión estérica (SEC) en fase acuosa usando una calibración pAANA. El copolímero contiene de media un 95 % de motivos de ácido acrílico y un 5 % de motivos de AMPEG450.



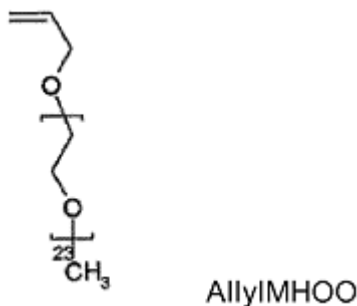
5

Ejemplo 2 : Síntesis de un copolímero a base de un macromonómero de tipo alílico - copolímero 2

En un globo de tetracol de 500 ml, se pesaron sucesivamente agua (160 g), un macromonómero alílico de metoxipolietilenglicol (33,4 g AM1100 de origen en Clariant), ácido acrílico (8,3 g) y ácido tioglicólico (1,58 g). Se prepara un montaje de reacción que comprende una agitación magnética, un refrigerante, una corriente de nitrógeno y una sonda de temperatura. El medio de reacción se calienta a 85 °C y después de una desgasificación suficiente del medio (aproximadamente 15 minutos) con nitrógeno, se añade un termocebador (2,61 g de 68WSP Vazo de origen en Dupont). A continuación se añade progresivamente una solución de 33,3 g de ácido acrílico, 131,5 g de agua y 1,83 g de ácido tioglicólico durante 60 minutos. Después de la adición de los reactivos, el medio se deja reaccionar incluso 1 hora suplementaria. Se obtiene una solución incolora ligeramente turbia cuyo pH es igual a 2.

La masa molar en peso del copolímero obtenido es de 3000 daltons (Pm). Se evaluó mediante cromatografía de exclusión estérica (SEC) en fase acuosa usando una calibración pAANA. El copolímero contiene de media un 95 % de motivos de ácido acrílico y un 5 % de motivos de AllyIMHOO.

20



Ejemplo 3 : Evaluación del efecto de bloqueante y fluidificante de los copolímeros 1 y 2 sobre pasta líquida de semihidrato de sulfato de calcio:

25

Los efectos bloqueante y fluidificante de los copolímeros 1 y 2 se evaluaron sobre una pasta líquida de semihidrato de sulfato de calcio diluída a una proporción de agua/polvo (E/P = 0,60). La fluidez de la pasta líquida se evalúa por medio del ensayo denominado « anillo de dispersión ». Un cilindro (también denominado anillo de dispersión) de tamaño bien definido (longitud 30 mm - altura 50 mm) se coloca sobre la superficie de trabajo, con el fin de que el volumen delimitado por el interior del cilindro y la superficie de trabajo con una cavidad. Esta cavidad está completamente llena de pasta líquida que se va a someter a ensayo. A continuación el cilindro se retira con cuidado. Entonces la pasta líquida que se va a someter a ensayo se dispersa sobre la superficie de trabajo. La superficie de dispersión de la pasta líquida que se va a someter a ensayo se determina. El tiempo de bloqueo se evalúa de forma visual. El yeso es un yeso β de origen natural SELECTA. Los copolímeros obtenidos a partir de los ejemplos 1 y 2 se someten a ensayo en comparación de un homopolímero del ácido (F11000a producido por la compañía SNF Floerger). La masa molar en pesos de este homopolímero es de 3000 daltons (Pm) y se evaluó por SEC usando una calibración pAANA.

35

40 Los copolímeros 1 y 2 se comparan con un agente bloqueante clásico: un homopolímero de ácido acrílico.

Los ensayos se realizaron con una dosificación de copolímero un homopolímeros seco de un 0,25 % con respecto al

peso seco de semihidrato de sulfato de calcio. Los resultados se muestran en la tabla I que sigue a continuación.

Tabla I

Referencia	Dispersión (mm)
copolímero 1	125
copolímero 2	120
F11000a	60
F11000a + Fluidificante (EthacrylM de Lyondell)	60

5 Los resultados muestran una mejor dispersión de la pasta líquida en presencia de los copolímeros usados de acuerdo con la invención en comparación con el homopolímero de ácido acrílico, con adición o no de un agente fluidificante. La pasta líquida es mucho más fluida cuando se usan los copolímeros 1 y 2.

En todos los casos, estas pastas de semihidrato de sulfato de calcio no se usan después de 3 meses.

10 **Ejemplo 4: Evaluación del efecto de bloqueante y fluidificante del copolímero 1 sobre un revestimiento a base de semihidrato de sulfato de calcio:**

15 Los efectos bloqueante y fluidificante del copolímero 1 se evalúan sobre revestimientos a base de semihidrato de sulfato de calcio. Se fabrican diferentes revestimientos a partir del copolímero 1 y de un homopolímero del ácido acrílico (F11000a producido por la compañía SNF Floerger) en asociación o no de un agente fluidificante Ethacryl M (de Lyondell).

Los diferentes revestimientos preparados (véase la tabla II) no se usan después de 3 meses.

20 Una solución de sulfato de aluminio hexadecahidratado (compañía Sigma) se añade a cada uno de los revestimientos para proceder al desbloqueo de los revestimientos (2,56 g de solución para 100 g de pasta bloqueada). La viscosidad del revestimiento se mide con la ayuda de un viscosímetro Brookfield equipado con el eje de huso D a una velocidad de 2,5 s⁻¹. Las mediciones se realizan sobre la pasta bloqueada (To), a continuación en el transcurso del tiempo después de desbloqueo durante 2 horas. La tabla III y las figuras 1 y 2 reagrupan los valores y las evoluciones de viscosidad obtenidas a partir de estos tres revestimientos.

Tabla II

			Revestimiento 1	Revestimiento 2	Revestimiento 3
		extracto seco	% m/m	% m/m	% m/m
Agua	agua del grifo	1 00 %	26,20 %	24,03 %	26,19 %
Anti-espuma	clerol NXZ	100 %	0,06 %	0,06 %	0,06 %
Yeso	SH natural Beta	100 %	25,09 %	25,60 %	25,08 %
Carga calcárea	mikhart 15	100 %	39,37 %	40,18 %	39,35 %
Mica	MU 247	100 %	1,47 %	1,50 %	1,46 %
Talco	talco luzenac	100 %	2,74 %	2,79 %	2,73 %
Polímero	Poval 217S	100 %	0,34 %	0,35 %	0,34 %
Espesante	MHPC 20000P	100 %	0,42 %	0,43 %	0,42 %
Biocida	Acticide MBS	100 %	0,30 %	0,31 %	0,30 %
Aglutinante	Airflex EP17	50 %	3,54 %	3,61 %	3,54 %
Bloqueante	F11000A	53,10 %	0,47 %		0,47 %
Bloqueante/Fluidificante	copolímero 1	22,28 %		1.15 %	
Superplastificante	Ethacryl				0,05 %
			100,00 %	100,00 %	100,00 %

Tabla III

		Revestimiento bloqueado	Pasta desbloqueada		
		Viscosidad (cPs) T0	Viscosidad (cPs) T = 10'	Viscosidad (cPs) T = 60'	Viscosidad (cPs) T = 120'
Tiempo (Minutos)		0	10	60	120
Revestimiento 1	Viscosidad (x 1000 cPs)	660000	560000	640000	1000000
	Viscosidad/viscosidad pasta bloqueada (%)	0 %	-15,2 %	-3,0 %	51,5 %
Revestimiento 2	Viscosidad (x 1000 cPs)	510000	540000	540000	620000
	Viscosidad/viscosidad pasta bloqueada (%)	0 %	5,9 %	5,9 %	21,6 %
Revestimiento 3	Viscosidad (x 1000 cPs)	610000	365000	415000	420000
	Viscosidad/viscosidad pasta bloqueada (%)	0 %	-40,2 %	-32,0 %	-31,1 %

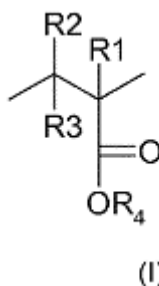
El análisis de las mediciones de viscosidad obtenidas sobre el revestimiento preparado con el copolímero 1 (revestimiento 2) muestran una evolución muy baja en el transcurso de las 2 horas (120 minutos) que siguen al desbloqueo con la otra solución de sulfato de aluminio en comparación de las medidas sobre el revestimiento con el homopolímero acrílico solo (revestimiento 1) que presentan una evolución muy grande después de 1 hora, o las medidas sobre el revestimiento preparado con el homopolímero acrílico asociado a un agente fluidificante (revestimiento 3) que muestran una disminución de la viscosidad muy acusada justo antes del desbloqueo por la solución de sulfato de aluminio.

5

10

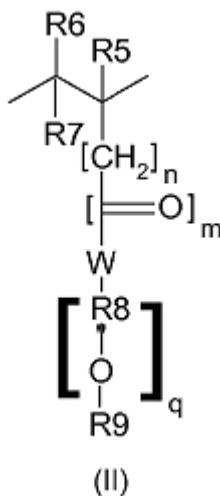
REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos un copolímero o una de sus sales como agente fluidificante y agente bloqueante para una composición que comprende agua y un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio
 5 comprendiendo dicho copolímero al menos un motivo de fórmula (I)



en la que

- 10 R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀, o un radical -(CH₂)_p-COOR o una forma ionizada del mismo con p igual a 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o incluso R es un radical alquilo en C₁ a C₆;
 15 R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente, divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario;
 y comprendiendo dicho copolímero al menos un motivo de fórmula (II)



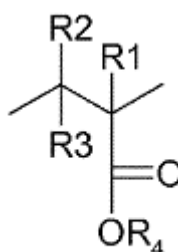
con

- 20 R5, R6, R7 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀ o un radical -(CH₂)_n-(C=O)_m-W-(R8-O)_q-R9;
 R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado en C₂ a C₂₀;
 R9 representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀;
 25 W representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno;
 n es un número entero comprendido entre 0 y 2;
 m es un número entero igual a 0 o 1;
 q es un número entero comprendido entre 2 y 30;
 y en el que la masa molar de dicho copolímero comprende de 500 a 18 000 daltons
 30 la proporción relativa de motivo (I) con respecto al motivo (II) en el copolímero comprende de 70/30 a 99/1.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio se elige entre los yesos a base de sulfato de calcio semihidratado (α o β) o los aglutinantes a base de sulfato de calcio anhidro.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa dicho copolímero o una de sus sales en los que la estructura es una estructura de bloque, estadística, alternada o de gradiente.

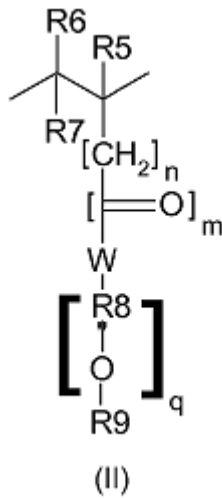
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa dicho copolímero o una de sus sales en los que la masa molar comprende de 1000 a 16 000 daltons.
- 5 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero que tiene un radical R1 que representa un átomo de hidrógeno.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero que tiene un radical R2 que representa un átomo de hidrógeno.
- 10 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero que tiene un radical R3 que representa un átomo de hidrógeno.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero que tiene un radical R4 que representa un átomo de hidrógeno.
- 15 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero que tiene un radical R5 que representa un átomo de hidrógeno.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero que tiene un radical R6 que representa un átomo de hidrógeno.
- 20 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero que tiene un radical R7 que representa un átomo de hidrógeno.
- 25 12. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero para el que W representa un átomo de oxígeno.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero que tiene un radical R8 que representa un radical alquilo en C₂.
- 30 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero que tiene un radical R9 que representa un radical alquilo en C₁ o un átomo de hidrógeno.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** se usa dicho copolímero para el que q es un número entero comprendido entre 4 y 25.
- 35 16. Composición que comprende agua, un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio, y al menos un copolímero o una de sus sales comprendiendo dicho copolímero al menos un motivo de fórmula (I)
- 40



(I)

en la que

- 45 R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀, o un radical -(CH₂)_p-COOR o una forma ionizada del mismo con p igual a 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o incluso R es un radical alquilo en C₁ a C₆;
- R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario;
- 50 y comprendiendo dicho copolímero al menos un motivo de fórmula (II)

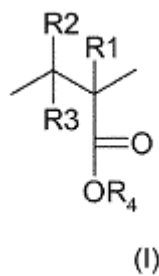


con

- 5 R5, R6, R7 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀ o un radical-(CH₂)_n-(C=O)_m-W- (R8-O)_q-R9;
 R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado en C₂ a C₂₀;
 R9 representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀;
 W representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno;
 10 n es un número entero comprendido entre 0 y 2;
 m es un número entero igual a 0 o 1;
 q es un número entero comprendido entre 2 y 30;
 y en el que la masa molar de dicho copolímero comprende de 500 a 18 000 daltons
 la proporción relativa de motivo (I) con respecto al motivo (II) en el copolímero comprende de 70/30 a 99/1.

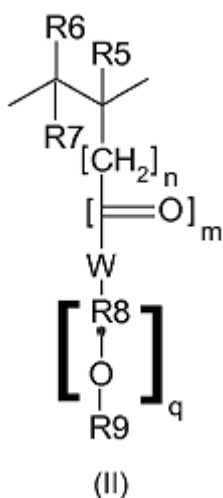
15 17. Uso de una composición de acuerdo con la reivindicación 16 para la fabricación de elementos para el campo de la construcción, que comprende la adición de un agente de desbloqueo a dicha composición.

20 18. Elementos para el campo de la construcción obtenidos a partir de una composición que comprende agua, un aglutinante hidráulico a base de sulfato de calcio, un agente de desbloqueo y al menos un copolímero o una de sus sales, comprendiendo dicho copolímero al menos un motivo de fórmula (I)



25 en la que

- R1, R2, R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀, o un radical -(CH₂)_p-COOR o una forma ionizada del mismo con p igual a 0 o 1, y R es un átomo de hidrógeno o incluso R es un radical alquilo en C₁ a C₆;
 30 R4 representa un átomo de hidrógeno, un ion monovalente, divalente o trivalente, o un radical amonio cuaternario;
 y comprendiendo dicho copolímero al menos un motivo de fórmula (II)



con

- 5 R5, R6, R7 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀ o un radical-(CH₂)_n-(C=O)_m-W- (R8-O)_q-R9;
- R8 representa un radical alquilo lineal o ramificado en C₂ a C₂₀;
- R9 representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₂₀;
- W representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno;
- 10 n es un número entero comprendido entre 0 y 2; m es un número entero igual a 0 o 1;
- q es un número entero comprendido entre 2 y 30;
- y en el que la masa molar de dicho copolímero comprende de 500 a 18 000 daltons
- la proporción relativa de motivo (I) con respecto al motivo (II) en el copolímero comprende de 70/30 a 99/1.

Figura 1

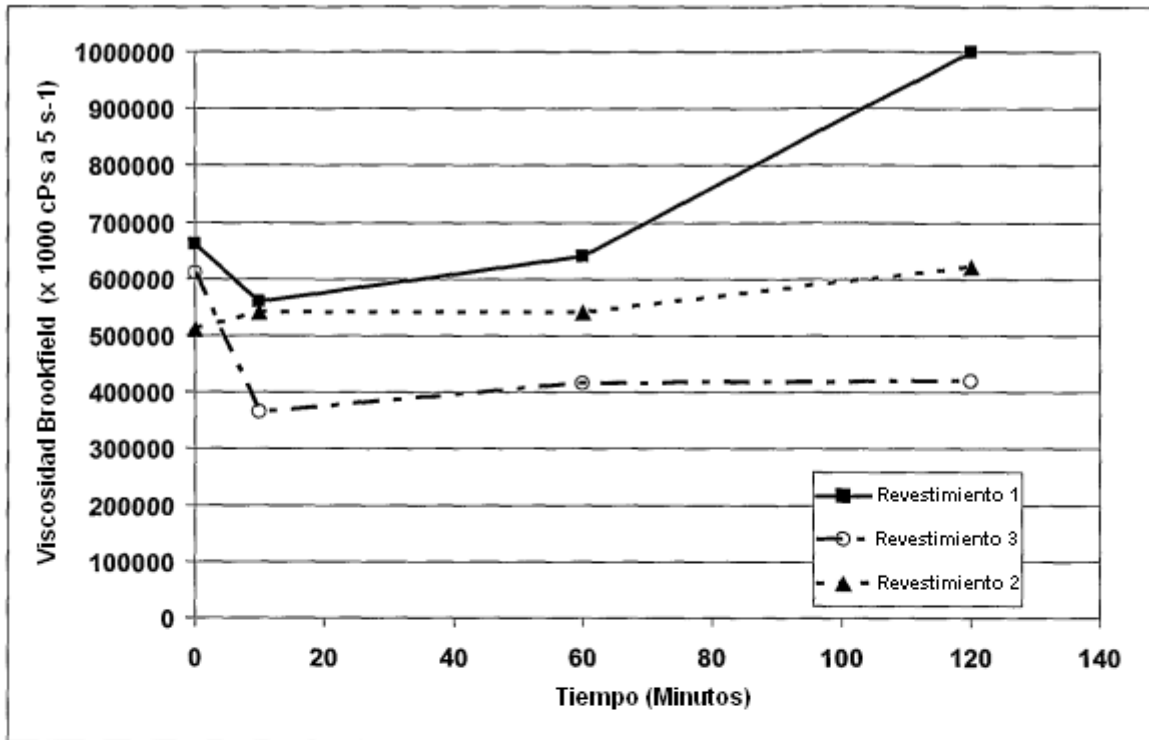


Figura 2

