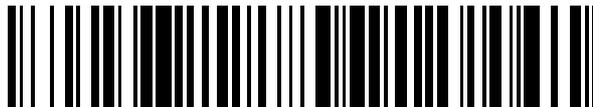


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 791**

51 Int. Cl.:

C08G 81/02 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2003 E 05110623 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 1632519**

54 Título: **Polímeros en estado de agregación sólido**

30 Prioridad:

25.03.2002 EP 02006760

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

07.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SULSER, UELI;
SCHOBER, IRENE;
MÄDER, URS y
VELTEN, ULF**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 711 791 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

Polímeros en estado de agregación sólido

Ámbito técnico

5 La invención se refiere a la preparación de polímeros en estado de agregado sólido, los cuales en caso de necesidad se disuelven en agua sin dejar residuos y/o se pueden dispersar en agua, así como a los procedimientos para su preparación y a sus utilizaciones.

Estado de la técnica

10 Los carboxilatos de polialquilenglicol se encuentran en uso desde hace algunos años como agentes dispersantes para dispersiones acuosas. Drásticamente, hacen posible la reducción de los contenidos en agua de estas dispersiones. Estos polímeros se preparan en solución acuosa o resultan como soluciones acuosas de polímeros. La desventaja de estas soluciones son los elevados costes de transporte, puesto que conjuntamente se tiene que transportar una elevada parte de disolvente. Además, especialmente en soluciones acuosas, se puede llegar a la contaminación con bacterias. Las soluciones acuosas son sensibles a las heladas, es decir que por un lado se pueden congelar y, por otro lado, bajo frías condiciones de almacenamiento se puede llegar a la separación por
15 cristalización de la sustancia sólida. Esto hace necesario condiciones especiales de almacenamiento. Las soluciones acuosas de carboxilatos de polialquilenglicol, cuando presentan grupos éster como los que se forman, por ejemplo, por copolimerización de ésteres acrílicos, presentan sólo una limitada capacidad de almacenamiento, puesto que estos ésteres tienden a la hidrólisis, especialmente a temperaturas elevadas.

20 Polvos o, respectivamente, sustancias sólidas, tienen la ventaja técnica frente a las soluciones acuosas, de que en el transporte se producen costes esencialmente más bajos, la estabilidad en el almacenamiento es claramente superior debido a una menor contaminación biológica o a una menor ruptura de posibles uniones éster en los policarboxilatos modificados y la sensibilidad frente a las heladas se reduce fuertemente.

El documento WO 0017263 describe la preparación de polvos de polímero solubles en agua, a base de carboxilatos de polioxialquilenglicol, por secado de soluciones acuosas de polímeros bajo la adición de estabilizantes.

25 El documento EP 1052232 describe la preparación de un agente de dispersión en forma de polvo, añadiendo al líquido que contiene un polímero de policarboxilato un agente reductor, y secando y pulverizando a continuación el líquido que contiene un agente reductor.

El documento WO 0047533 describe la preparación de composiciones de polímeros en forma de polvo por incorporación de material de soporte mineral en un poliétercarboxilato.

30 El documento WO 97/00898 describe superlicuantes que se preparan mediante injerto de polioxialquilenaminas y óxidos de polioxialquilenos sobre un esqueleto de policarboxilato, y que son ventajosos respecto a un control de la entrada de aire. Las composiciones de cemento tratadas con tales superlicuantes se pueden formar actualmente durante la producción de cemento. A modo de ejemplo, los superlicuantes se pueden mezclar con clínquer de cemento en el molino de cemento durante el proceso de molturación, o mezclar posteriormente con un cemento
35 acabado.

Los polímeros sólidos que se preparan por secado a partir de soluciones, requieren una etapa adicional de procedimiento, consumen mucha energía y son caros. Los polvos de polímero mezclados con material de soporte mineral no son adecuados para la preparación de soluciones acuosas de polímeros, estables, una vez que se vuelvan a disolver.

40 Presentación de la invención

Por lo tanto, la misión de esta invención es superar las desventajas descritas del estado actual de la técnica y preparar un polímero que resulte en estado de agregado sólido, el cual en caso de necesidad se pueda disolver de nuevo en agua sin dejar residuos y/o se pueda dispersar en agua, sin necesitar una etapa de secado por pulverización o aditivos insolubles en agua. Inesperadamente, se encontró que las desventajas del estado actual de
45 la técnica se podían superar por medio de los polímeros conformes a la invención, en estado sólido conforme a la reivindicación 1.

La presente invención describe polímeros en estado de agregado sólido, los cuales se pueden obtener por reacción de al menos un polímero A, el cual se prepara a partir de al menos un ácido mono- o di-carboxílico insaturado o de un producto análogo al mismo (a) y, eventualmente, de al menos un monómero (b) etilénicamente insaturado, con al menos un polímero B, el cual está cerrado por un extremo con grupos finales no reactivos bajo las condiciones de reacción habituales y, en el otro extremo, está funcionalizado con hidroxilo o amino, y eventualmente al menos con una amina C.

Por lo demás, tales polímeros en estado de agregación sólido son obtenibles también mediante reacción de al menos un ácido mono- o dicarboxílico insaturado o un análogo del mismo (a) en presencia de un generador de radicales con al menos un éster insaturado o amida (c) de un polímero B, que está cerrado lateralmente con grupos terminales no reactivos bajo condiciones de reacción habituales, y que está funcionalizado con hidroxilo o amina en el otro extremo, y en caso dado con al menos un monómero etilénicamente insaturado (b). Además se describen la producción, así como el empleo del polímero sólido como agente dispersante y licuador en sistemas cementosos.

Vía para la ejecución de la invención

La presente invención se refiere a polímeros en estado de agregado sólido, los cuales se pueden obtener por la reacción de al menos un polímero A, el cual está constituido por al menos un monómero a que se selecciona a partir de ácidos mono- o di-carboxílicos insaturados o de productos análogos a ácidos mono- o di-carboxílicos insaturados, y en caso dado al menos un monómero b etilénicamente insaturado, con al menos un polímero B, el cual está cerrado por un extremo con grupos finales no reactivos bajo las condiciones de reacción habituales y, en el otro extremo, está funcionalizado con hidroxilo o amino, y eventualmente al menos con una amina C.

Por "polímeros sólidos" o "polímeros en estado de agregado sólido" se entiende en el sentido de la invención polímeros que a la temperatura ambiente existen en estado de agregado sólido y son, por ejemplo, polvos, escamas, gránulos o placas y, en esta forma, se pueden transportar y almacenar sin problemas.

Por "cerrados con grupos finales no reactivos bajo las condiciones de reacción habituales" se entienden en el sentido de la invención, que en lugar de grupos funcionales reactivos para la esterificación o amidación se presentan aquellos grupos que ya no están capacitados para reaccionar. Las condiciones de reacción habituales son aquellas que conoce el experto en la materia para esterificaciones y amidaciones. En el caso de compuestos "cerrados por un extremo" sólo un extremo ya no es capaz de reaccionar.

El polímero A se puede obtener por polimerización de al menos un monómero a y eventualmente al menos de un monómero b.

El monómero a se selecciona del grupo que abarca ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos dicarboxílicos insaturados, compuestos análogos de los mismos y mezclas de los mismos. Los ácidos mono- o di-carboxílicos insaturados abarcan preferentemente ácido maleico, ácido itacónico o ácido crotónico, especialmente ácido acrílico o ácido metacrílico. Por análogos a un ácido mono- o di-carboxílico se entienden en el sentido de la presente invención las sales de ácido, los halogenuros de ácido, los anhídridos de ácido y los ésteres de ácido, en particular los ésteres de ácidos alquílicos.

El monómero b se selecciona del grupo de los monómeros etilénicamente insaturados. Tales monómeros etilénicamente insaturados abarcan especialmente

sustancias aromáticas etilénicamente insaturadas tales como, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno,

compuestos vinílicos tales como, por ejemplo, N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo, viniletiléter, ácido vinilsulfónico, vinilcaprolactama,

compuestos (meta)alílicos tales como, por ejemplo, ácido (meta)alilsulfónico, alilglicidiléter, alilpoliglicoléter,

amidas o nitrilos insaturados tales como, por ejemplo, acrilonitrilo o acrilamida,

compuestos etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, isobutileno.

El polímero A se puede presentar también en forma de sal o en forma parcialmente neutralizada.

En la preparación del polímero A todos los iniciadores, co-iniciadores y reguladores de la polimerización, utilizados en cualquier caso, se deben elegir de tal modo que en el polímero A no existan funciones hidroxilo o amino con capacidad de reaccionar.

La relación molar de las piezas monómeras a y b en el polímero A se sitúa habitualmente en el intervalo de 100:0 – 20:80, preferentemente 100:0 – 30:70, especialmente 98:2 – 70:30.

Por "peso molecular" o "peso molar" se entiende en el sentido de la invención la media del peso molecular M_w .

El peso molar del polímero A es por ejemplo 1.000-100.000 g/mol, preferentemente 1.000-50.000 g/mol, de modo particularmente preferido 2.000-30.000 g/mol, especialmente, 2.000-15.000 g/mol.

El polímero B está cerrado por un extremo con grupos no reactivos bajo las condiciones de reacción habituales. En el caso del polímero B se trata de un polímero con una estructura fundamental de polialquilenglicol de la fórmula



en donde x, y, z, independientemente entre sí, presentan respectivamente los valores 0 – 250, y $x+y+z = 3$ o mayor;

ES 2 711 791 T3

en donde $X=OH$ o NHR' , con R' = alquilo con 1-20 átomos de carbono, alquilarilo con 7-20 átomos de carbono o H, preferentemente $R'=H$;

EO=óxido de etileno, PO=óxido de propileno; BuO= óxido de butileno u óxido de isobutileno;

y significando R= alquilo con 1-20 átomos de carbono o alquilarilo con 7-20 átomos de carbono.

- 5 El orden de sucesión de las unidades de óxido de etileno(EO), óxido de propileno(PO) y óxido de butileno(BuO) en el polímero B puede ser en forma de bloques y/o distribuido estadísticamente.

La relación molar de los polímeros B que contienen grupos finales hidroxilo a polímeros B que contienen grupos amino finales es de 100:0 hasta 0:100, preferentemente 100:0 hasta 5:95, especialmente 100:0 hasta 20:80 y, de modo particular, 100:0 hasta 91:9.

- 10 En la preparación del polímero sólido, las aminas C se seleccionan de amoníaco, sales de amonio, alquilaminas C1-C20 primarias, secundarias, lineales y ramificadas, así como hidroxiaminas C1-C20 secundarias.

La relación de la suma de grupos ácido carboxílico o de sus análogos en el polímero A a la suma de los grupos hidroxilo y amino en el polímero B es 50:1 hasta 1,1:1, preferentemente 30:1 hasta 1,1:1.

- 15 Por cada grupo de ácido carboxílico o de sus análogos en el polímero A se emplean para la preparación del polímero sólido 0-0,5 unidades, preferentemente 0,01-0,3 unidades de amina C.

- 20 La reacción de los polímeros A con los polímeros B y, eventualmente, con las aminas C se lleva a cabo bajo unas condiciones que conducen al menos a la esterificación parcial o, respectivamente, amidación parcial de los grupos carboxilato en el polímero A. La reacción se lleva a cabo preferentemente a elevada temperatura, de modo particularmente preferido entre 140 y 250°C, especialmente entre 150 y 200°C. Se pueden añadir catalizadores de esterificación tales como, por ejemplo, ácidos de Lewis. Los productos secundarios que se formen se pueden separar de la masa fundida de polímero durante la reacción, por ejemplo por corriente de aire o de nitrógeno, por vacío o precipitación salina.

- 25 La invención describe además polímeros en estado de agregación sólido, que son obtenibles mediante la reacción de al menos un monómero a, que se selecciona a partir de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, o análogos de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, en presencia de un generador de radicales con al menos un monómero c, seleccionado a partir del grupo de ésteres insaturados o amidas de polímeros B, que está cerrado lateralmente con grupos terminales no reactivos bajo condiciones de reacción habituales, y que está funcionalizado con hidroxilo o amina en el otro extremo, en caso dado con al menos un monómero etilénicamente insaturado b.

- 30 Los monómeros a, b y el polímero B se han descrito ya anteriormente. Los monómeros c se seleccionan a partir del grupo de ésteres insaturados o amidas de un polímero B. En el caso del monómero c se trata preferentemente de un éster o una amida de un ácido carboxílico α , β -insaturado, en especial de un éster o una amida de ácido acrílico o ácido metacrílico.

- 35 Las relaciones molares de monómeros a, b y c en el anterior copolímero siguen la condición $(a+c):b = 100:0$ a $30:70$, preferentemente $100:0$ a $50:50$, en especial $98:2$ a $70:30$. La proporción molar de monómeros a y c en el copolímero siguen la condición $a:c = 200:1$ a $0,1:1$, preferentemente $100:1$ a $0,1:1$, en especial $29:1$ a $0,1:1$.

- 40 La copolimerización de los monómeros a, b y c se puede llevar a cabo según la habitual técnica de copolimerización a través de radicales. Como iniciadores son apropiados, a modo de ejemplo, peróxidos orgánicos o inorgánicos, hidroperóxidos, persulfatos o azocompuestos orgánicos. Para la regulación de los pesos moleculares se pueden emplear reguladores, como por ejemplo compuestos de azufre inorgánicos u orgánicos, aldehídos, ácido fórmico o compuestos de fósforo inorgánicos. La polimerización se puede desencadenar también mediante iniciadores redox. La reacción se puede llevar a cabo sin disolvente o en un disolvente. Son ejemplos de disolventes apropiados tolueno, benceno, agua, así como mezclas de los mismos, preferentemente agua. En el caso de empleo de un disolvente, el polímero se debe separar del disolvente antes de la elaboración, esto se puede efectuar mediante precipitación del polímero y subsiguiente separación del disolvente, o mediante destilación del disolvente con o sin vacío. En caso dado, el polímero se debe fundir aún mediante alimentación de calor. La masa fundida de polímero producida se puede elaborar ulteriormente como se ha descrito.

- 45 En ambas posibilidades de preparación de polímeros sólidos se considera además preferente lo siguiente.

Es ventajoso que la proporción en peso de la suma de unidades de óxido de propileno(PO) y de óxido de butileno(BuO) no sobrepase el 29 % en peso de polímero B, en especial que sea menor que un 20 % en peso.

- 50 Es ventajoso que el peso molecular del polímero B sea aproximadamente 120-20.000 g/mol, en especial aproximadamente 250-10.000 g/mol.

Además es ventajoso que la proporción de todos los polímeros B con pesos moleculares por debajo de 500 g/mol sea menor que un 70 % en moles de todos los polímeros B, preferentemente menor que un 50 % en moles, especialmente menor que un 30% en moles.

Es conocido por el experto en la materia que los óxidos de polialquileño monofuncionales preparados técnicamente, es decir con polialquilendioles cerrados por un extremo con grupos finales no reactivos bajo las condiciones de reacción habituales, presentan siempre una cierta proporción de impurezas, las cuales no están cerradas con grupos finales. Éstas son especialmente aquellas que son consideradas por el experto en la materia con el término "difuncionalidad". La proporción en peso de polímeros difuncionales en el polímero B es ventajosamente menor que 3% en peso, preferentemente menor que 2% en peso y, especialmente, menor que 1% en peso, referido al peso del polímero B.

Se ha puesto de manifiesto que la adición de ciertas sustancias solubles en agua o dispersables en agua pueden acelerar la reacción de endurecimiento de la masa fundida de polímero. Ejemplo de estas sustancias son sales orgánicas e inorgánicas tales como, por ejemplo, sales alcalinas o alcalinotérreas del ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácidos grasos, ácidos sulfónicos, ácido ftálico o compuestos orgánicos tales como, por ejemplo, urea, alcoholes superiores tales como alcoholes grasos, o neopentilglicol. Estos aditivos se pueden añadir en cualquier momento antes de la elaboración de la masa fundida de polímero.

Estos aditivos se añaden al polímero, preferentemente en la masa fundida, en 0 a 5% en peso referido al polímero en estado de agregado sólido.

Por "antes de la elaboración de la masa fundida de polímero" se entiende cualquiera etapa de trabajo en la preparación del polímero que tenga lugar antes de la solidificación de la masa fundida de polímero.

La masa fundida de polímero que se presenta en el reactor al final de la reacción se puede envasar en recipientes para solidificar allí. Estos polímeros sólidos se pueden fundir de nuevo para su elaboración y seguir elaborándolos después.

Pero también, la masa fundida de polímero que se presenta en el reactor al final de la reacción se puede seguir elaborando de forma continua o en porciones con los medios adecuados y conocidos por el experto en la materia para la confección de materiales sólidos manipulables. Por ejemplo, se puede colar en forma de placas, solidificando en esta forma y, a continuación se puede fragmentar, por ejemplo por trituración, molienda o formación de gránulos. El proceso de solidificación se puede acelerar, por ejemplo por enfriamiento. Como otro ejemplo para la elaboración ulterior de la masa fundida también se puede granular directamente la masa fundida de polímero, por ejemplo mediante un baño frío y una trituradora.

En una forma de ejecución preferida de la invención, los polímeros sólidos se pueden utilizar como agentes de dispersión para otras dispersiones inorgánicas u orgánicas. Ejemplos de tales dispersiones son las dispersiones de carbonato de calcio, dispersiones de colorantes, suspensiones de yeso, dispersiones de aglomerantes hidráulicos o suspensiones de carbón.

En otra forma de ejecución preferida, los polímeros sólidos se pueden utilizar como agentes de dispersión para dispersiones que contengan aglomerantes que fraguen hidráulicamente, o mezclas de aglomerantes que fraguen hidráulicamente con aglomerantes hidráulicos latentes. Tales agentes dispersantes se denominan en la tecnología del hormigón como licuadores. Aglomerantes que fraguan hidráulicamente son, por ejemplo, cemento, escorias, yeso o anhídrido. Por masas que fraguan hidráulicamente de forma latente se entienden, por ejemplo puzolanos o cenizas volátiles. Una utilización especial representa en este caso la utilización como licuadores en morteros acabados.

Los polímeros en estado de agregado sólido conformes a la invención se pueden emplear directamente, mezclándolos por ejemplo en forma de polvo o de gránulos a las sustancias a dispersar y, en el caso en que las sustancias a dispersar tengan que ser molidas, se pueden añadir eventualmente antes del proceso de molienda. Pero también, los polímeros sólidos se pueden emplear disueltos en agua en forma de soluciones acuosas.

Al polímero sólido, preferentemente antes de la elaboración de la masa fundida de polímero, se pueden añadir además otros aditivos. Estos aditivos pueden ser, por ejemplo, álcalis tales como, por ejemplo, hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, amoníaco, alquilaminas C1-C2, otros dispersantes tales como, por ejemplo, condensados de naftaleno sulfonados, condensados de melamina sulfonados, lignosulfonatos, poliácridatos, otros policarboxilatos o retardadores del fraguado y/o aceleradores de fraguado para aglomerantes que fraguan hidráulicamente, modificadores de viscosidad, sustancias con actividad de superficie tales como agentes tensoactivos o desespumantes o reductores de la contracción.

Ejemplos

Prescripción para la preparación por reacción del polímero A con el polímero B (ejemplos PA-1 hasta PA-5)

Prescripción de preparación del polímero PA-1 conforme a la invención

ES 2 711 791 T3

5 En un matraz redondo con agitador mecánico, termómetro, tubo para la introducción de gases y puente de destilación se disponen previamente 160 g de una solución acuosa al 50% de ácido poliacrílico (peso molecular 4.500) y 5,0 g de un ácido sulfúrico al 50 por cien. La mezcla se calienta a 50°C y se añaden 400 g de monometiléter de polietilenglicol (peso molecular 2.000). La mezcla de reacción se calienta a 160°C bajo corriente de N₂. El agua contenida en la mezcla, así como el agua de reacción se separan continuamente por destilación bajo corriente de N₂. Al cabo de cuatro horas se alcanza un índice de acidez de 1,5 mmol H⁺/g y la masa fundida de polímero se vierte en cápsulas de aluminio de aproximadamente 100 mm de diámetro y aproximadamente 7 mm de altura, que se encuentran sobre placas cerámicas no calefactadas de una mesa de laboratorio, y se dejan solidificar.

10 Los polímeros PA-2 hasta PA-5 se preparan de la misma manera que el polímero PA-1 con las sustancias de partida y los tiempos de reacción indicados en la Tabla a.

Prescripción de preparación de los polímero comparativos VA-1 y VA-2

Los polímeros comparativos VA-1 y VA-2 se prepararon de la misma manera que el polímero PA-1 con las sustancias de partida y los tiempos de reacción indicados en la Tabla b.

Polímero	Solución de ácido policarboxílico en H ₂ O (polímero A)	Cantidad de carga (g)	Poliálquiletilenglicol (polímero B)	Cantidad de carga (g)	Ácido sulfúrico al 50% (g)	Tiempo de reacción a 160°C (horas)	Índice de acidez (mmol H ⁺ /g)
PA-2	Ácido poliacrílico con M _w = 4500 g/mol, 50% en H ₂ O	160	Metoxipoliétilenglicol con M _w =3000 g/mol	600	6,0	5	1,00
PA-3	Copolímero de ácido metacrílico con ácido acrílico en la relación molar 3:1 con M _w =4500g/mol, al 40% en H ₂ O	230	Metoxipoliétilenglicol con M _w =2000 g/mol	440	3,0	3	1,05
PA-4	Ácido polimetacrílico con M _w = 4100 g/mol, 40% en agua	245	Metoxipoliétilenglicol con M _w =2000 g/mol	400	2,0	3,5	0,80
PA-5	Copolímero de ácido metacrílico con ácido acrílico en la relación molar 3:1 con M _w =4500g/mol, 40% en H ₂ O	230	Metoxipoliétilenglicol con M _w =2000 g/mol y metiloliétilenglicolamina con M _w =520 g/mol	300 y 60	2,0	2,5	1,10

Tabla a: preparación de los polímeros PA-2 hasta PA-5, conforme a la invención

Polímero	Solución de ácido policarboxílico en H ₂ O (polímero A)	Cantidad de carga (g)	Poli-álquiletilenglicol (polímero B)	Cantidad de carga (g)	Ácido sulfúrico al 50% (g)	Tiempo de reacción a 160°C (horas)	Índice de acidez (mmol H ⁺ /g)
VA-1	Copolímero de ácido metacrílico con ácido acrílico en la relación molar 3:1 con M _w =4500g/mol, al 40% en H ₂ O	230	Metoxipoliétilenglicol con M _w =350 g/mol	175	1,5	1,5	1,50
VA-2	Ácido poliacrílico con M _w =7000 g/mol, al 54% en H ₂ O	155	Metoxipoliétilenóxido-polipropilenóxido-amina con la relación EO/PO de 70/30 con M _w =2000 g/mol	400	1,0	2,5	1,60

Tabla b: preparación de los polímeros comparativos VA-1 y VA-2

ES 2 711 791 T3

Los polímeros PA1-PA5, después de enfriar y solidificar, se pudieron desprender de las cápsulas sin problema en forma de placas y se pudieron fragmentar en trozos pequeños, que no se pegaban entre sí.

Los polímeros comparativos VA-1 y VA-2, permanecieron de forma tenaz-viscosa y pegajosa aún después de 24 horas a la temperatura ambiente, así como también después de 24 horas a 6°C.

5 Prescripción de preparación para la reacción de monómero a con monómero c, y en caso dado monómero b

Prescripción de preparación para polímero según la invención (Ejemplo PC-1)

10 En un matraz redondo de 500 ml con agitador mecánico, termómetro y refrigerante de reflujo se disponen 70 g de agua desionizada y se calienta a 75-80°C. Tan pronto se ha alcanzado la temperatura se añaden con dosificación simultáneamente, a través de diferentes bombas de dosificación, la mezcla de monómeros (constituida por 121,2 g de un éster de ácido metacrílico con monometiléter de polietilenglicol-5000, 12,1 g de ácido metacrílico y 140 g de agua) y una disolución de 3,1 g de peroxodisulfato sódico en 40 g de agua en el intervalo de 4 horas. En este caso se añaden inmediatamente y cada 15 minutos un total de 1,4 g de ácido tioláctico en 8 porciones. A continuación se añaden 0,8 g de peroxodisulfato sódico en 5,0 g de agua, y se polimeriza adicionalmente a 75-80°C hasta que el ensayo de peróxido es negativo. Mediante adición de 6,4 g de NaOH (al 50 %) se ajusta un pH de 4,7. El refrigerante de reflujo se sustituye ahora por un puente de destilación y el agua se separa por destilación. La masa fundida de polímero viscosa se vierte en cápsulas de aluminio de aproximadamente 100 mm de diámetro y aproximadamente 7 mm de altura, que descansan sobre placas de cerámica de una mesa de laboratorio no calentadas, y se deja solidificar.

Prescripción de preparación para el polímero del ejemplo comparativo (Ejemplo VC-1)

20 En un matraz redondo de 500 ml con agitador mecánico, termómetro y refrigerante de reflujo se disponen 92,0 g de agua desionizada y se calienta a 85-90°C. Tan pronto se ha alcanzado la temperatura se añaden con dosificación simultáneamente, a través de diferentes bombas de dosificación, la mezcla de monómeros (constituida por 103,0 g de un éster de ácido metacrílico con monometiléter de polietilenglicol-500, 44,7 g de ácido metacrílico y 110 g de agua), una disolución de 4,6 g de piro-sulfito sódico en 39,0 g de agua y una disolución de 5,7 g de peroxodisulfato sódico en 40,0 g de agua en el intervalo de 2 horas. A continuación se deja reaccionar ulteriormente a 85-90°C hasta que el ensayo de peróxido es negativo. El refrigerante de reflujo se sustituye ahora por un puente de destilación y el agua se separa por destilación. La masa fundida de polímero viscosa se vierte en cápsulas de aluminio de aproximadamente 100 mm de diámetro y aproximadamente 7 mm de altura, que descansan sobre placas de cerámica de una mesa de laboratorio no calentadas, y se deja solidificar.

30 El polímero PC-1 se pudo desprender de las cápsulas sin problema como placa tras el enfriamiento y la solidificación, y fragmentar en trozos pequeños, que no se pegaban entre sí. El polímero comparativo VC-1 no solidificó tampoco después de 24 horas, sino que seguía siendo blando.

Ejemplo para el empleo de hidróxido de calcio como acelerador de la reacción de solidificación de la masa fundida de polímero

35 La preparación del polímero PA-1 se repite con la misma cantidad de carga inicial. La masa fundida de polímero se enfría a 100°C y se añaden 2 por ciento en peso de polvo de hidróxido de calcio y se entremezcla bien durante 5 minutos. A continuación, la masa fundida de polímero se vierte sobre una chapa y se deja solidificar. La dureza de los polímeros solidificados se examinó con ayuda del aparato de medida de durezas según Shore-A, DIN 53505. La solidificación con adición de polvo de hidróxido de calcio tuvo lugar de forma claramente más rápida que sin ella, tal como lo muestra la Tabla c.

40

Dureza Shore A después de:							
	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.
sin Ca(OH) ₂	blando, n.m.*	blando, n.m.*	blando, n.m.*	blando, n.m.*	55	59	60
con Ca(OH) ₂	blando, n.m.*	superficie dura, pero aún n.m.*	56	59	62	62	64

* n.m. = "no medible"

Tabla c: velocidad de solidificación de las masas fundidas de los polímeros PA-1 con y sin adición de hidróxido de calcio (temperatura del laboratorio = 23°C)

ES 2 711 791 T3

Tal como se desprende de la Tabla c, por la adición de hidróxido de calcio se alcanza ya al cabo de 15 minutos una solidez del polímero, que sin la adición se alcanzaría sólo al cabo de 60 minutos.

Ejemplo para la preparación de soluciones acuosas de polímero a partir del polímero sólido

5 30 g de polímero PA-1 sólido se disuelven en 70 g de agua. Se obtiene una solución de polímero transparente, amarillenta.

30 g de polímero PA-1 sólido, el cual se dejó solidificar bajo la adición de 2 por ciento en peso de polvo de hidróxido de calcio, se disuelven en 70 g de agua. Se obtiene una solución de polímero turbia, amarillenta.

REIVINDICACIONES

- 1.- Polímero en estado de agregado sólido obtenible mediante la reacción de al menos un monómero seleccionado a partir de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados o análogos de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados,
- 5 en presencia de un generador de radicales con al menos un monómero c seleccionado a partir del grupo de ésteres insaturados y amidas de un polímero B, que está cerrado lateralmente con grupos terminales no reactivos bajo condiciones de reacción habituales, y que está funcionalizado con hidroxilo o amina en el otro extremo, y en caso dado al menos un monómero etilénicamente insaturado b;
- poseyendo el polímero B la siguiente fórmula:
- $$X-(EO)_x-(PO)_y-(BuO)_z-R$$
- 10 en donde x, y, z, independientemente entre sí, presentan respectivamente los valores 0 – 250, y $x+y+z = 3$ o mayor;
- $X=OH$ o NHR' , con R' = alquilo con 1-20 átomos de carbono, alquilarilo con 7-20 átomos de carbono o H, preferentemente $R'=H$;
- EO =óxido de etileno, PO =óxido de propileno; BuO = óxido de butileno u óxido de isobutileno;
- Y significando R = alquilo con 1-20 átomos de carbono o alquilarilo con 7-20 átomos de carbono;
- 15 siendo la proporción en peso de la suma de unidades de óxido de propileno(PO) y de óxido de butileno(BuO) menor que el 20% en peso del polímero B;
- siendo el peso molecular del polímero B aproximadamente 120-20.000 g/mol, en especial aproximadamente 250-10.000 g/mol;
- 20 y siendo la proporción de todos los polímeros B con pesos moleculares por debajo de 500 g/mol menor que el 50% en moles de todos los polímeros B, especialmente menor que el 30% en moles.
- 2.- Polímero en estado de agregado sólido conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque el producto análogo a los ácidos mono- o di-carboxílico insaturados se selecciona del grupo de las sales de ácidos, halogenuros de ácidos, anhídridos de ácidos y ésteres de ácidos.
- 25 3.- Polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero B contiene impurezas de polímeros difuncionales en una proporción en peso menor que 3% en peso, preferentemente menor que 2% en peso, especialmente menor que 1% en peso, referido al peso del polímero B.
- 4.- Polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero a es ácido maleico, ácido itacónico o ácido crotónico, preferentemente ácido acrílico o ácido metacrílico.
- 30 5.- Polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción molar de los componentes monómeros (a+c):b se sitúa en el intervalo de 100:0 - 30:70, preferentemente 100:0 - 50:50, en especial 98:2 - 70:30.
- 35 6.- Polímero en estado de agregación sólido según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la proporción molar de los componentes monómeros a y c se sitúa en el intervalo de 200:1 - 0.1:1, preferentemente 100:1 - 0.1:1, en especial 29:1 - 0.1:1.
- 7.- Polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero en estado de agregado sólido se presenta en forma de polvo, escamas o en placas.
- 8.- Polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al polímero antes de su solidificación se le añade al menos un licuador del hormigón.
- 40 9.- Polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al polímero antes de su solidificación se le añade al menos un aditivo para aglomerantes que fraguen hidráulicamente o para aglomerantes que fraguen hidráulicamente de forma latente del grupo de los retardadores de fraguado, aceleradores de fraguado, modificantes de la viscosidad o reductores de la contracción.
- 45 10.- Procedimiento para la preparación de un polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones 1 – 9 mediante copolimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos carboxilo o sus análogos con al menos un éster o amida de ácidos mono- o dicarboxílicos con insaturación etilénica con un polímero B, y en caso dado otros monómeros copolimerizables, y en caso dado en un disolvente, que se elimina a continuación.

- 11.- Procedimiento para la preparación de un polímero en estado de agregado sólido conforme a la reivindicación 10, caracterizado porque a la masa fundida de polímero, antes de enfriar, se le añaden aceleradores solubles en agua o dispersables en agua para la reacción de endurecimiento de la masa fundida de polímero.
- 5 12.- Procedimiento para la preparación de un polímero en estado de agregado sólido conforme a la reivindicación 11, caracterizado porque como aceleradores solubles en agua o dispersables en agua para la reacción de endurecimiento de la masa fundida de polímero, se añaden aceleradores seleccionados del grupo que abarca sales inorgánicas, sales orgánicas, urea y alcoholes superiores.
- 13.- Utilización del polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones 1-9 como dispersante para dispersiones acuosas.
- 10 14.- Utilización del polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones 1-9 como licuador para sistemas que fraguan hidráulicamente.
- 15.- Utilización del polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones 1-9 como licuador en sistemas de hormigón acabado.
- 15 16.- Utilización del polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones 1-9, disuelto en agua como licuador para sistemas que contienen cemento.
- 17.- Solución acuosa, obtenida por disolución en agua del polímero en estado de agregado sólido conforme a una de las reivindicaciones 1-9.