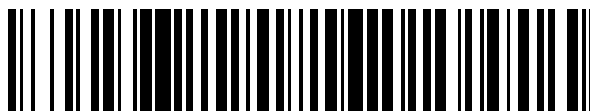


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 149**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2011 PCT/EP2011/054209**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11117178**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2011 E 11710728 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2550240**

54 Título: **Utilización de un copolímero de peine para mejorar la capacidad de procesamiento de composiciones endurecibles hidráulicamente**

30 Prioridad:

**22.03.2010 EP 10157203**

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

**22.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SULSER, UELI;  
HAMPEL, CHRISTINA y  
ZIMMERMANN, JÖRG**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 728 149 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Utilización de un copolímero de peine para mejorar la capacidad de procesamiento de composiciones endurecibles hidráulicamente

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un aditivo para sistemas endurecibles hidráulicamente, en particular agente dispersante para composiciones de hormigón.

### Estado de la técnica

10 Los polímeros de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados con cadenas laterales de polialquilenoglicos se emplean en la tecnología del hormigón como agentes dispersantes, en particular como licuadores. En el caso de empleo de tales polímeros para cementos, se puede reducir la porción de agua, lo que es ventajoso para la capacidad de procesamiento y para la estabilidad del hormigón. Estos polímeros tienen una estructura de polímero de peine. Existe una serie de tales polímeros de peine, que presentan, además de grupos éster y grupos de ácido carboxílico, también grupos amida. En el estado de la técnica se emplean esencialmente dos procedimientos para la fabricación de polímeros de peine del tipo indicado al principio. En un procedimiento extendido, tales polímeros de peine se fabrican a partir de monómeros funcionales de ácido carboxílico, de éster, de éter, de amida y/o de imida a través de polimerización radical. En otro procedimiento conocido, se fabrican los polímeros en una llamada reacción similar a un polímero a partir de un ácido policarboxílico, que comprende al menos una unidad de ácido acrílico o al menos una unidad de ácido metacrílico, con los alcoholes y/o aminas respectivos. En este caso se obtiene el polímero de peine a través de esterificación y/o amidación del ácido policarboxílico o a partir de una sal o un anhídrido de ellos.

15

20

Sin embargo, a pesar de la mejora con respecto a la licuefacción, existe siempre todavía el requerimiento de preparar licuadores para las diferentes condiciones de procesamiento, que se emplean en todo el mundo para la fabricación de hormigón. Éste se puede referir a los diferentes tipos de climas locales, cementos, agregados, sustancias de relleno de sustitutos de hormigón, etc. así como los diferentes productos, como hormigón premezclado, hormigón de transporte, hormigón inyectado, hormigón autocompactante u hormigón mezclado en el lugar. Por lo tanto, deben prepararse aditivos especiales, que son efectivos en condiciones totalmente diferentes.

25

Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos aditivos, que se pueden utilizar como agentes dispersantes, especialmente como licuadores para sistemas que se endurecen hidráulicamente y en particular para nuevos campos de aplicación.

30

Un problema especial en licuadores conocidos a base de polímeros de peine consiste en que, en virtud de la reducción muy fuerte de agua, la capacidad de procesamiento al comienzo es, en efecto, muy buena, pero después se reduce rápidamente, de manera que la composición endurecible hidráulicamente al poco tiempo sólo se puede procesar mal.

### 35 **Cometido de la invención**

El cometido en el que se basa la invención consiste en solucionar los problemas mencionados anteriormente. Deben prepararse nuevos licuadores para la utilización en composiciones endurecibles, que presentan propiedades especiales y ventajosas. Los polímeros deben mostrar una acción de licuefacción suficientes en composiciones endurecibles hidráulicamente. En particular, la invención se basa en el problema de preparar polímeros, que presentan una buena capacidad de procesamiento de larga duración.

40

### **Representación de la invención**

El cometido en el que se basa la invención se soluciona de una manera sorprendente a través de aplicaciones de acuerdo con las reivindicaciones de la patente.

Objeto de la invención es la utilización de un polímero de peine para la mejora de la capacidad de procesamiento de composiciones endurecibles hidráulicamente, en el que el polímero de peine presenta cadenas laterales unidas a una cadena principal a través de grupos éster, grupos amida y/o grupos éter, en el que la cadena principal presenta al menos una unidad de ácido acrílico A o un conjunto de ellas y al menos una unidad de ácido metacrílico M o una sal del mismo, en el que el polímero de peine comprende, además, al menos una unidad estructural B de la fórmula

45

(I):



en la que

- 5  $R^1$  representa H o  $CH_3$  independientes entre sí;  
 $R^2$  representa, independientes entre sí, un grupo éster  $-CO-O-$  o un grupo amida  $-CO-NH-$ ;  
 $R^3$  representa, independientes entre sí, un grupo alquileo de  $C_2-C_6$ , en particular un grupo etileno o grupo propileno;  
 $R^4$  representa, independientes entre sí, H, un resto alquilo o cicloalquilo de  $C_1-C_{12}$ , un resto alquilarilo o aralquilo de  $C_7-C_{20}$ , o un resto alquilo sustituido o no sustituido o un resto orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de carbono, que comprende, dado el caso, heteroátomos, y  
 10  $x$  representa, independiente entre sí, un valor entre 3 y 250, con preferencia entre 5 y 150,  
 en el que la cadena principal del polímero de peine es un copolímero lineal, que ha sido obtenido a partir de la al menos una unidad de ácido acrílico o la sal o anhídrido del mismo, y a partir de la unidad de ácido metacrílico M o la sal o anhídrido del mismo a través de polimerización,  
 en el que la unidad estructural B es componente de este copolímero lineal y en el que el polímero de peine presenta  
 15 en el número total de todas las unidades-  $(R^3O)_x$  una porción de unidades de óxido de etileno de al menos 30 % mol y en el que el polímero de peine ha sido fabricado a través de esterificación y/o amidación de un ácido policarboxílico o una sal o un anhídrido del mismo.

- El polímero de peine presenta con preferencia de 5 a 95 % mol, en particular de 50 a 50 % mol de unidades de ácido acrílico, de 5 a 95 % mol, en particular de 5 a 50 % mol de unidades de ácido metacrílico M y de 5 a 50 % en peso  
 20 de monómeros con cadenas laterales unidas a través de grupos éster, grupos amida y/o grupos éter, respectivamente con relación al número total de todas las unidades de monómeros en la cadena principal del polímero de peine.

- La al menos una unidad de ácido acrílico A y la al menos una unidad de ácido metacrílico M pueden estar parcial o totalmente neutralizadas. La unidad de ácido puede estar presente como ácido libre o también como sal o sal parcial o anhídrido, en donde el término "sal" comprende aquí y a continuación, además de las sales clásicas, como se obtienen a través de neutralización con una base, también compuestos químicos complejos entre iones metálicos y los grupos carboxilato o carboxilo como ligandos. Las sales clásicas se obtienen especialmente a través de neutralización con hidróxido sódico, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de amonio o una amina.  
 25

- La unidad estructural B de la fórmula (I) puede ser, según la selección del resto  $R^2$ , un éster o una amina. En un polímero de peine, pueden estar contenidos en este caso tanto ésteres como también amidas.  
 30

- En una forma de realización preferida de la invención, el polímero de peine presenta al menos una unidad estructural B de la fórmula (I) con  $R^1$  igual a H y al menos una unidad estructural B de la fórmula (I) con  $R^1$  igual a  $CH_3$ , en la que  $R^2$  es con preferencia un grupo éster. Esto significa que en el caso de un polímero de peine preferido, una parte de las unidades estructurales B representan unidades de polioxilalquileo acrilato y otra parte de las unidades  
 35 estructurales B representa unidades de polioxilalquileo metacrilato.

En una forma de realización preferida,  $-(R^3O)_x-$  representa un grupo polioxilalquileo de  $C_2$  a  $C_2$ , en particular un grupo polioxi-etileno o un grupo polioxi-propileno o mezclas de oxietileno y unidades de oxipropileno en secuencia discrecional, por ejemplo aleatoria, alterna o en bloques.

- $R^4$  es con preferencia no H y de manera especialmente preferida es un resto metilo. El polímero de peine presenta  
 40 en el número total de todas las unidades  $-(R^3O)_x-$  una porción de unidades de óxido de etileno de 50 a 100 % mol, en particular de 80 a 100 % mol. De manera especialmente preferida, en el polímero de peine están presentes exclusivamente unidades de óxido de etileno.

- En una forma de realización preferida de la invención, el polímero de peine presenta al menos otra unidad estructural C, que es diferente de las unidades estructurales A, B y M, y que está seleccionada a partir de una  
 45 unidad de éter, de éster, de amida o de imida, una unidad de ácido, seleccionada de ácido carboxílico, ácido

5 sulfónico, ácido fosfónico, éster de ácido fosfórico, ácido carbonilamidometilpropano sulfónico y sus sales, o un grupo polioxialquilenoxicarbonilo, polioxialquilenaminocarbonilo, polioxialquilenoxialquilo, polioxialquilenoxi, hidroxietiloxicarbonilo, acetoxi, fenilo o N-pirrolidoniolo. Con preferencia, la otra unidad estructural C comprende grupos polioxialquilenos, con preferencia grupos polioxietileno, grupos polioxipropileno o mezclas de ellos. Por ejemplo, la unidad estructural C puede ser una unidad éster, que se fabrica a través de reacción de un ácido mono o dicarboxílico con un alcohol de alquilo, en particular un alcohol de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>.

10 El polímero de peine puede presentar una combinación de diferentes unidades estructurales de las unidades estructurales respectivas de A, M, B. Por ejemplo, pueden estar presentes varias unidades de ácidos A y M mezcladas en el polímero de peine, que no están neutralizadas o nada en absoluto. De manera alternativa, pueden estar presentes varias unidades de éster y/o de amida B diferentes mezcladas en el polímero de peine, tal como, por ejemplo, varias unidades de éster B con diferentes sustituyentes R<sub>3</sub>. Se prefiere, por ejemplo, la utilización común de polioxialquilenos, en particular de polioxietilenos con polioxipropilenos, o la utilización común de polioxialquilenos, en particular de polioxietileno con diferentes peso molecular.

En una forma de realización preferida de la invención, el polímero de peine comprende

- 15 a) 5 a 95 % mol, con preferencia de 10 a 80 % mol, de manera especialmente preferida de 20 a 60 Mol.-% de unidades de ácido acrílico A,  
 b) 5 a 95 % mol, con preferencia de 10 a 80 % mol, de manera especialmente preferida de 20 a 60 % mol de unidades de ácido metacrílico M,  
 20 c) 5 a 50 % mol, con preferencia de 10 a 40 % mol de la unidad estructural B, y  
 d) 0 bis 30 % mol, con preferencia de 0 a 15, en particular de 0 a 5 % mol de la unidad estructural C,

respectivamente, con relación al número total de todas las unidades de monómeros en la cadena principal del polímero de peine.

En otra forma de realización preferida de la invención, el polímero de peine comprende:

- 25 a) 30 a 70 % mol, con preferencia de 40 a 60 % mol de unidades de ácido acrílico A,  
 b) 30 a 70 % mol, con preferencia de 40 a 60 % mol de unidades de ácido metacrílico M,  
 c) 5 a 50 % mol, con preferencia de 10 a 40 % mol de la unidad estructural B, y  
 d) 0 a 30 % mol, con preferencia de 0 a 15, en particular de 0 a 5 % mol de la unidad estructural C,

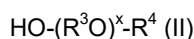
respectivamente, con relación al número total de todas las unidades de monómeros en la cadena principal del polímero de peine.

30 La secuencia de las unidades estructurales individuales A, M, B y C en el polímero de peine puede ser alterna, estadística, en bloques o aleatoria.

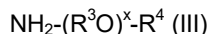
El polímero de peine presenta con preferencia un peso molecular medio M<sub>n</sub> en el intervalo de 1000 a 100.000 g/mol, con preferencia 2000 a 70.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 5000 a 50.000 g/mol.

35 De acuerdo con la invención, los polímeros de peine se producen de acuerdo con la reacción similar a polímero. La reacción similar a polímero presenta la ventaja de que a partir de ácidos policarboxílicos a través de la variación de la cantidad, del tipo y de la relación de alcoholes y aminas se pueden obtener polímeros de peine con estructuras y propiedades muy diferentes y ventajosas. De manera más sorprendente, se ha comprobado que en el caso de empleo de polímeros de peine, que han sido fabricados a través de reacción similar a polímero, se consiguen propiedades especialmente ventajosas, de manera que se garantiza especialmente la capacidad de procesamiento de composiciones de cemento durante periodos de tiempo más largos. Las diferentes propiedades se obtienen probablemente a través de diferentes distribuciones de las cadenas laterales en el polímero.

45 En una forma de realización preferida de la invención, la esterificación y/o amidación se realiza a través de reacción de a) al menos un ácido policarboxílico, que comprende al menos una unidad de ácido acrílico A y al menos una unidad de ácido metacrílico M, o una sal o anhídrido de este ácido policarboxílico; y b) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consta de un compuesto monohidroxi E de la fórmula (II)



y un compuesto monoamina F de la fórmula (III)



en la que

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y x están seleccionados de manera independiente entre sí, como se ha indicado anteriormente.

5 Se conocen en sí reacciones similares a polímero y se describen en los documentos WO97/35814A1, WO95/09821 A2, DE 100 15 135A1, EP 1138697A1, EP1348729A1 así como WO2005/090416A1. Detalles para la reacción similar a polímero se publican, por ejemplo, en el documento EP 1 138 697 B1 en la página 7, línea 20 a la página 8, línea 50, así como en los ejemplos contenidos allí o en el documento EP 1 061 089 B1 en la página 4, línea 54 a la página 5, línea 38 así como en los ejemplos. El polímero de peine se puede obtener en el estado de agregado  
10 sólido, como se describe en el documento EP 1 348 729 A1 en la página 3 a la página 5 así como en sus ejemplos.

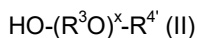
Con preferencia, se utiliza un polímero de peine, que se puede obtener a través de la reacción de (a) al menos un ácido policarboxílico, que comprende al menos una unidad de ácido acrílico A y al menos una unidad de ácido metacrílico M o una sal o anhídrido de este ácido policarboxílico; y (b) al menos un compuesto monohidroxi E y/o al menos un compuesto monoamina F, que comprende al menos un grupo polioxilalquileno y, dado el caso (c) al menos otro compuesto D.  
15

Por "ácido policarboxílico, que comprende al menos una unidad de ácido acrílico A y al menos una unidad de ácido metacrílico M" se entiende un copolímero, que se puede obtener a través de polimerización de ácido acrílico y de ácido metacrílico o sus sales.

20 El ácido policarboxílico puede estar presente en este caso como ácido libre o como sal, en donde también puede estar presente sólo una parte de los grupos de ácido como sal. El concepto de "sal" comprende de acuerdo con la invención, además de las sales clásicas, que se obtienen a través de neutralización con una base, también compuestos complejos con iones metálicos y los grupos carboxilato.

25 El copolímero del ácido acrílico y metacrílico se obtiene a través de una polimerización radical de acuerdo con procedimientos habituales. Se puede realizar en disolvente, con preferencia en agua. Esta polimerización radical se realiza con preferencia en presencia de al menos un regulador del peso molecular, en particular de un compuesto de azufre inorgánico u orgánico, como por ejemplo mercaptanos, o un compuesto de fósforo. El copolímero del ácido acrílico o metacrílico presenta con preferencia un peso molecular  $M_w$  de 500 a 20.000 g/mol, con preferencia de 2.000 bis 15.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 3.500 bis 10000 g/mol.

30 El compuesto monohidroxi E está cerrado en un lado con preferencia con grupos terminales no reactivos en condiciones habituales de reacción. Con preferencia, en este caso se trata de un polímero con una estructura básica de polialquilenoglicol. El compuesto monohidroxi E presenta la fórmula (II)

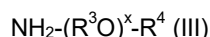


35 en la que  $\text{R}^3$  significa de manera independiente entre sí un grupo alquileno de  $\text{C}_2\text{-C}_4$  con una secuencia de las unidades ( $\text{R}^3\text{O}$ ) en cualquier secuencia posible; en la que  $\text{R}^4$  representa un resto alquilo o cicloalquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , un resto alquilarilo o aralquilo de  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ , o un resto arilo sustituido o no sustituido, o un resto orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de carbono, que comprende, dado el caso, heteroátomos; y en la que y representa de manera independiente entre sí de 3 a 250, con preferencia de 5 a 150.

40 Se prefieren compuestos monohidroxi E de la fórmula (I) con un grupo metilo, etilo, i-propilo o n-butilo, en particular con un grupo m etilo, como sustituyente  $\text{R}^4$ . Con preferencia  $\text{R}^3$  representa de manera independiente entre sí un grupo alquileno de  $\text{C}_2$  y/o un grupo alquileno de  $\text{C}_3$ . Con preferencia, en E se trata de polimerizado mixto de óxido de etileno / óxido de propileno, de manera más preferida se trata de polioxi-etileno cerrado en un lado con grupos terminales. De la misma manera son posibles mezclas de varios compuestos diferentes del grupo E. Así, por ejemplo, se pueden mezclar polioxi-etileno cerrados en un lado con grupos terminales con diferentes pesos moleculares, o se pueden utilizar, por ejemplo, mezclas de polietilenos cerrados en un lado con grupos terminales  
45 con polímeros mixtos cerrados en un lado con grupos terminales de óxido de etileno o de óxido de propileno o polioxi-propilenos cerrados en un lado con grupos terminales.

5 En una forma de realización preferida, el compuesto monohidroxi E es un polioxialquileno cerrado en un lado con grupos terminales con un peso molecular  $M_w$  de 500 a 10.000 g/mol, en particular de 800 a 8000 g/mol, con preferencia de 1000 a 6000 g/mol. También es adecuada una mezcla de polioxialquilenos cerrados en un lado con grupos terminales con diferente peso molecular, por ejemplo la mezcla de polioxialquileno con un peso molecular de 1.000 g/mol con polioxialquileno con un peso molecular de 5.000 g/mol.

Adicionalmente al compuesto monohidroxi E se puede emplear también un compuesto monoamina F. De esta manera se realiza la formación de grupos amida. Ejemplos típicos de tales compuestos monoamina F se pueden representar a través de la fórmula (III):



10 Los sustituyentes  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  o bien el índice x presentan de manera independiente entre sí los mismos significados que ya se han definido anteriormente para la fórmula (I).

15 Ejemplos de tales compuestos monoamina F son  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-polioxietileno,  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-polioxipropileno y copolímero de  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-oxietileno-oxipropileno. Especialmente preferidos como compuestos monoamina F son copolímeros de  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-oxietileno-oxipropileno o  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-polioxietileno, así como otras monoaminas, que se distribuyen, por ejemplo, por la Firma Huntsman bajo el nombre Jeffamine® de la Serie-M así como mezclas de ellas. Son más preferidos copolímeros de  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-oxietileno-oxipropileno. Tales compuestos monoamina F se pueden obtener, por ejemplo, a partir de una polimerización iniciada con alcohol de óxido de etileno y/u óxido de propileno seguido por conversión de grupo alcohol terminal en un grupo amina.

20 Como otro compuesto D se prefiere un compuesto, que puede iniciar una reacción con el ácido policarboxílico o la sal o anhídrido del mismo. Ejemplos de un compuesto D son aminas o alcoholes, por ejemplo un alcohol de alquilo de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$  u otra mono o diamina, con preferencia monoamina. También se pueden emplear varios compuestos D diferentes.

25 La reacción del ácido policarboxílico o la sal o anhídrido del mismo con al menos un compuesto monohidroxi E y/o con al menos un compuesto monoamina F y, dado el caso D, para obtener un polímero de peine se realiza durante la reacción similar a polímero típicamente de tal manera que al ácido policarboxílico o a la sal o anhídrido de miso se añade con agitación el al menos un compuesto monohidroxi E y/o el al menos un compuesto monoamina F y se calienta en vacío o a través de transición o circulación de una corriente de gas sobre o bien a través de la masa de reacción. La temperatura para esta reacción está, por ejemplo, entre 140°C y 200°C. Pero la reacción es posible también a temperaturas entre 150°C y 175°C. En el caso de que adicionalmente al compuesto monohidroxi E se emplee un compuesto monoamina F, se puede realizar su adición simultáneamente con el compuesto monohidroxi E o, en cambio, en un instante posterior durante esta etapa de reacción.

35 En una forma de realización preferida, se realiza esta reacción en presencia de un catalizador de esterificación. La eliminación del agua desde la mezcla de reacción se puede realizar a presión atmosférica, pero también en vacío. También se puede conducir la corriente de gas sobre o a través de la mezcla de reacción. Como corriente de gas se puede utilizar ahora o nitrógeno. La reacción se puede seguir, por ejemplo, por medio de la medición del índice de ácido, por ejemplo a través de titulación, y se puede interrumpir con un índice de ácido deseado. La reacción se puede interrumpir a través de la anulación del vacío y refrigeración.

40 En una forma de realización preferida, se esterifica un copolímero, que se ha obtenido a través de polimerización a partir de ácido acrílico y ácido metacrílico, con un polioxietileno, que está terminado en un lado con un grupo metilo y, dado el caso, se hace reaccionar con una monoamina.

En la reacción similar a polímero, además de grupos éster y, dado el caso, grupos amida, se pueden formar también grupos anhídrido, que se pueden convertir en una segunda etapa total o parcialmente con un compuesto amino en una amida. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en el documento WO2005/090416A1.

45 En el caso de la utilización de acuerdo con la invención de un polímero de peine fabricado a través de esterificación similar a polímero para un mortero que se endurece hidráulicamente, se puede conseguir una acción de dispersión de larga duración y, condicionada por ello, una capacidad de procesamiento mejorada. Esta acción de dispersión es de manera más sorprendente más eficiente y más duradera que en el caso de utilización de un polímero de peine del mismo peso molecular y de la misma composición estequiométrica, que ha sido fabricada a través de

copolimerización radical de ácido acrílico y ácido metacrílico y sus ésteres.

5 El polímero empleado de acuerdo con la invención no se obtiene con preferencia a través de una reacción de polimerización radical, en la que el copolímero se fabrica a partir de monómeros de ácido, de éster y de amida etilénicamente insaturados correspondientes en presencia de un formador de radicales. La vía sobre la polimerización radical es el método utilizado más frecuente en el estado de la técnica.

10 Por el concepto "composición que se endurece hidráulicamente" se entienden composiciones, que contienen el aglutinante que se endurece hidráulicamente. Tales aglutinantes se endurecen en presencia de agua. Composiciones y aglutinantes adecuados son conocidos por el técnico en el campo de la química de la construcción. En una forma de realización preferida de la invención, el aglutinante hidráulico está seleccionado del grupo que está constituido de cemento, yeso, por ejemplo en forma de anhídrido o hemihidrato, cal viva y mezclas de cemento con ceniza volátil, humo de sílice, escoria, arena de alto horno o relleno de piedra caliza.

Cementos habituales son cementos Portland o cemento de fusión de óxido de aluminio y sus mezclas respectivas con aditivos habituales. Como composición que se endurece hidráulicamente se prefiere especialmente cemento.

15 Las composiciones que se endurecen hidráulicamente pueden contener aditivos habituales, como ceniza volátil, humo de sílice, escoria, arenas de alto horno y rellenos de pieza caliza. Además, son posibles sustancias de aportación como arena, grava, piedras, harina de cuarzo, gredas así como son posibles como aditivos los ingredientes habituales como otros licuadores de hormigón, por ejemplo lignosulfonatos, condensados de naftalina-formaldehído sulfonados, condensados de melamina-formaldehído sulfonados o éter de policarboxilato, aceleradores, inhibidores de la corrosión, retardadores, reductores de la contracción, antiespumantes o formadores de poros.

20 El polímero de peine se emplea como agente dispersante o como componente de un agente dispersante. El agente dispersante comprende al menos un polímero de peine. El agente dispersante puede contener otros ingredientes. Ejemplos de otros ingredientes son aditivos, como otros licuadores, por ejemplo lignosulfonatos, condensados de naftalina-formaldehído sulfonados, condensados de melamina-formaldehído sulfonados o éter de policarboxilato (PCE), aceleradores, retardadores, reductores de la contracción, antiespumantes o formadores de poros o formadores de espuma. Típicamente en este caso, la porción del polímero de peine es de 5 a 100 % en peso, en particular de 10 a 100 % en peso, con respecto al peso total del agente dispersante.

30 De acuerdo con la conducción de la reacción, el agente dispersante puede contener, adicionalmente al polímero de peine, compuestos libres de las sustancias de partida, en particular compuestos libres de monohidroxi, como por ejemplo polioxialquileño cerrado, por ejemplo, en un lado por grupos extremos, en particular metoxi-polioxi-etileno libre.

35 El agente dispersante se puede utilizar, en particular, como licuador, como reductor del agua, para la mejora de la capacidad de procesamiento y/o para la mejora de la capacidad de fluencia de las composiciones que se endurecen hidráulicamente fabricadas de esta manera. En particular, con el agente dispersante se pueden fabricar composiciones que se endurecen hidráulicamente con capacidad de procesamiento prolongada.

40 En el caso de la utilización de acuerdo con la invención, las composiciones que se endurecen hidráulicamente muestran una capacidad de procesamiento prolongada. Esto significa que la composición después de la adición de agua y de agente dispersante, que contiene el polímero de peine, permanece con capacidad de procesamiento todavía después de un periodo de tiempo comparativamente más largo, en comparación con composiciones, que no contienen el polímero de peine, o en comparación con composiciones, que contienen otros adyuvantes reductores del agua, como licuadores convencionales. La comparación se realiza, por ejemplo, de tal manera que las composiciones sin polímero de peine o con licuadores conocidos presentan inicialmente el mismo valor de agua/cemento (valor w/z) con una medida de expansión inicial comparable, que se ajusta a través de la cantidad de dosificación del licuador comparativo. La medida de la expansión de composiciones que se endurecen hidráulicamente, que contienen el polímero de peine, esencialmente no se reduce o se reduce sólo un poco con preferencia después de un tiempo determinado, por ejemplo después de 60 minutos o después de 90 minutos, de manera que la modificación entre la medida de expansión inicial y la medida de expansión después de una hora, con preferencia incluso después de 90 minutos, es lo más pequeña posible.

50 En el caso de la utilización de acuerdo con la invención se mejora en particular la capacidad de procesamiento a largo plazo. La capacidad de procesamiento a largo plazo se puede determinar a través de la medida de propagación de acuerdo con EN 1015-3. Con preferencia, la capacidad de procesamiento se mejora después de

más de 30 minutos, después de 60 minutos y/o después de 90 minutos, respectivamente después de la adición de agua. En una forma de realización preferida de la invención, la medida de expansión de la composición que se endurece hidráulicamente, medida de acuerdo con EN 1015-3, después de 60 minutos y/o después de 90 minutos se reduce menos del 20 % ,o menos del 15 %, con preferencia menos del 10 % o menos del 5 %. En una forma de realización preferida, la medida de la expansión después de 90 minutos se reduce menos del 10 %.

En un procedimiento para la fabricación de una composición que se endurece hidráulicamente con capacidad de procesamiento prolongada, se pueden mezclar un aglutinante que se endurece hidráulicamente, agua y un polímero de peine que se puede utilizar de acuerdo con la invención.

El polímero de peine se emplea con preferencia en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, en particular de 0,05 a 2 % en peso o de 0,1 a 1 % en peso, con respecto al peso del aglutinante. El polímero de peine se puede añadir premezclado separado o como agente dispersante en forma sólida o líquida. El agente dispersante se emplea con preferencia en forma líquida, en particular como solución acuosa.

El polímero de peine o el agente dispersante se pueden utilizar también en estado de agregado sólido, por ejemplo como polvo, escamas, pellets, gránulos o placas. Tales aditivos sólidos se pueden transportar y almacenar bien. El polímero de peine puede ser en el estado agregado sólido un ingrediente de una llamada mezcla en seco, por ejemplo una composición de cemento, que es apta para almacenamiento durante tiempo prolongado y se puede envasar típicamente en sacos o se puede almacenar en silos y se puede emplear. Tal mezcla en seco se puede emplear también después de tiempo de almacenamiento prolongado y presenta una buena capacidad de flujo.

El polímero de peine se puede añadir a una composición que se endurece hidráulicamente con la adición o poco antes o poco después de la adición de agua. Se ha revelado en este caso como especialmente adecuada la adición del polímero de peine en forma de una solución o dispersión acuosa, en particular como agua de amasado o como parte del agua de amasado. La fabricación de la solución o dispersión acuosa se realiza, por ejemplo, a través de la adición de agua durante la fabricación del polímero de peine o a través de la mezcla posterior con agua. De acuerdo con el tipo de polímero de peine resulta una dispersión o una solución, siendo preferida una solución uniforme.

El polímero de peine se puede añadir a una composición que se endurece hidráulicamente, pero también se puede añadir antes o durante su proceso de trituración, por ejemplo durante el proceso de trituración de clinker de cemento al cemento.

De acuerdo con una forma de realización ventajosa, se añade al menos una parte del polímero de peine antes y/o durante un proceso de trituración de al menos uno de los componentes de la composición que se endurece hidráulicamente. En una forma de realización ventajosa, se añade todo el polímero de peine antes y/o durante el proceso de trituración.

El polímero de peine utilizado de acuerdo con la invención se puede utilizar independientemente de la mejora de la capacidad de procesamiento de composiciones hidráulicas también como adyuvante de la trituración, en particular para la mejora de la eficiencia de la trituración, en un proceso de trituración. Los polímeros de peine pueden incrementar en este caso, en general, la eficiencia del proceso de trituración. De una manera más ventajosa, se utiliza el polímero de peine al mismo tiempo para la mejora de la capacidad de procesamiento de composiciones hidráulicas como también como adyuvante de la trituración. El proceso de trituración puede incluir también la trituración de materias brutas de cemento, clinker de cemento, cemento y/o aditivos de cemento. Los aditivos de cemento pueden ser, por ejemplo, arenas de alto horno, puzolana, cenizas volátiles y/o piedra caliza.

En principio, el proceso de trituración se puede realizar en forma de un procedimiento de trituración húmeda, semihúmeda o trituración en seco. En el caso del procedimiento de trituración húmeda y semihúmeda, se mezclan y se Trituran las sustancias a Triturar, a diferencia del procedimiento de trituración en seco, en el estado húmedo. En particular, el proceso de trituración se realiza en forma de un procedimiento de trituración en seco.

### Ejemplos de realización 1

#### 1. Conceptos y designaciones

AS:                   Ácido acrílico  
 EO:                   Óxido de etileno  
 50 RP:                Reacción a través de polimerización radical del éster de polialquilenglicol monómero de ácido acrílico y de ácido metacrílico  
 Jeff 2070:           Metilpolialquilenglicolamina con una relación molar EO/PO 31/10



	MPEG1000:	Mono metiléter de polietilenoglicol con masa molar de 1000 g/mol
	MPEG 3000:	Mono metiléter de polietilenoglicol con masa molar de 3000 g/mol
	M-1:	Mezcla de mortero 1
	MAS:	Ácido metacrílico
5	Mw:	Masa molar media en peso de la molécula de polímero
	Mn:	Masa molar media numérica de la molécula de polímero
	P-1:	Polímero 1 de acuerdo con la invención
	PA:	Reacción de conversión similar a polímero de de PAS o bien PMAS
	PAS:	Ácido poliacrílico
10	PMAS:	Ácido polimetacrílico
	PO:	Óxido de propileno
	V-1:	Ejemplo comparativo 1
	VM-1:	Mezcla de mortero comparativa 1

15 2. Determinación del peso molecular

La determinación de los pesos moleculares se realizó a través de cromatografía de permeación en gel (GPC) con agentes de elución acuosos. Un patrón de Na-poliacrilato sirvió como calibración. Como agente de elución se ha utilizado una solución de NaNO<sub>3</sub> con pH = 12. Flujo 0,8 ml/min, isocrático. Columnas-GPC: Varian Ultrahydrogel 7,8 x 300 mm: Los picos fueron cuantificados por medio de un refractómetro diferencial Varian RI-4 y un detector-UV Waters SAT/IN Module.

20 3. Fabricación de los polímeros

25 Los parámetros más importantes de los polímeros de acuerdo con la invención y de los polímeros comparativos se agrupan en la Tabla 1:

30 Tabla 1 Visión de conjunto sobre la fabricación de los polímeros

Polímero	AS mol	MAS mol	MPEG-1000 (mol)	MPEG-3000 (mol)	Jeff 2070	Reacción	Regulador* g	Mn
P-1	0,5	0,5	0,27			PA	4	11000
P-2	0,5	0,5	0,20	0,073	2,5	PA	4	10500
P-3	0,6	0,4	0,14	0,093	2,5	PA	4	10700
P-4	0,6	0,4	0,20	0,073	2,5	PA	4	10100
P-5	0,4	0,6	0,27		2,5	PA	4	10100
P-6	0,4	0,6	0,20	0,073	2,5	PA	4	10100
P-7	0,5	0,5	0,34		2,5	PA	4	10300
V-1	1,0		0,34		2,5	PA	4	10900
V-2		1,0	0,34		2,5	PA	9	11200
V-3	1.1- Mezcla V-1 / V-2							
V-4	0,5	0,5	0,27		2,5	RP	4	10200
V-5	0,5	0,4	0,20	0,073	2,5	RP	4	10700
V-6	Policondensado de naftalina-formaldehido sulfonado							
* Mono hidrato de Na-hipofosfito								

35 3.1 Fabricación de ácidos policarboxílicos acuosos al 50 % aproximadamente

Ácido policarboxílico 1: Ácido poliacrílico

Preparado 1:

40	Recipiente:	300 g de agua destilada
	Adición 1:	720 g (10 mol) de ácido acrílico
		227 g de agua destilada
	Adición 2:	40 g de monohidrato de Na-hipofosfito (4 g/mol AS)
		115 g de agua destilada
45	Adición 3:	20 g de Na-peroxodisulfato (2 g/mol AS)
		115 g de agua destilada

En un matraz redondo de 4 cuellos de 3 litros de capacidad, con termómetro, agitador de anclaje con cierre de

agitación refrigerable, refrigerador de bolsas de 40 cm y tubo de entrada refrigerable para adiciones con dispositivos automáticos de dosificación se calentaron 300 g de agua hasta reflujo. Entonces se añadieron rápidamente 13,6 ml de solución de Na-hipofosfito (Adición 2) y se dosificaron rápidamente 13,6 ml (Adición 3). Ahora bajo ebullición y agitación dentro de 180 minutos con una tasa de dosificación de 6 ml/min se dosificó la Adición 1. Al mismo tiempo se iniciaron la Adición 2 (tasa de dosificación de 0,8 ml/min) y la Adición 3 (tasa de dosificación 0,7 ml/min), y se dosificaron de tal manera que la Adición 2 se había añadido aproximadamente 5 minutos antes de terminar la aportación de la Adición 1. El tiempo de adición de la Adición 3 había terminado aproximadamente 10 minutos después de la terminación de la Adición 1. A continuación se re-polimerizó la mezcla de reacción (aproximadamente 30 minutos) a 100°C hasta que no se pudo constatar ya ningún peróxido. Después de la refrigeración a 50°C se obtuvo una solución de polímero clara con un contenido de sustancia sólida de 41 %, una viscosidad de 600 cps y un peso molecular de  $M_w = 5000$ . Control: Ensayo de peróxido con varillas de ensayo Merckoquant 1.10011.

Ácido policarboxílico 2: Ácido polimetacrílico

15 Preparado 2:

	Recipiente:	350 g de agua destilada
	Adición 1:	860 g (10 mol) de ácido metacrílico 750 g de agua destilada
20	Adición 2:	80 g de monohidrato de Na-hipofosfito (9 g/mol MAS) 210 g de agua destilada
	Adición 3:	25 g de Na-peroxodisulfato (2,5 g/mol MAS) 135 g de agua destilada

25 En un matraz redondo de 4 cuellos de 3 litros de capacidad, con termómetro, agitador de anclaje con cierre de agitación refrigerable, refrigerador de bolsas de 40 cm y tubo de entrada refrigerable para adiciones con dispositivos automáticos de dosificación se calentaron 300 g de agua hasta reflujo. Entonces se añadieron rápidamente 13,6 ml de solución de Na-hipofosfito (Adición 2) y se dosificaron rápidamente 13,6 ml (Adición 3). Ahora bajo ebullición y agitación dentro de 180 minutos con una tasa de dosificación de 6 ml/min se dosificó la Adición 1. Al mismo tiempo se iniciaron la Adición 2 (tasa de dosificación de 0,8 ml/min) y la Adición 3 (tasa de dosificación 0,7 ml/min), y se dosificaron de tal manera que la Adición 2 se había añadido aproximadamente 5 minutos antes de terminar la aportación de la Adición 1. El tiempo de adición de la Adición 3 había terminado aproximadamente 10 minutos después de la terminación de la Adición 1. A continuación se re-polimerizó la mezcla de reacción (aproximadamente 30 minutos) a 100°C hasta que no se pudo constatar ya ningún peróxido. Después de la refrigeración a 50°C se obtuvo una solución de polímero clara con un contenido de sustancia sólida de 41 %, una viscosidad de 1500 cps y un peso molecular de  $M_w = 6500$ . Control: Ensayo de peróxido con varillas de ensayo Merckoquant 1.10011.

Ácido policarboxílico 3: Ácido (poliacrílico-ácido co-metacrílico (50 : 50 % mol)

Preparado 3:

40	Recipiente:	340 g de agua destilada
	Adición 1:	360 g (5 mol) de ácido acrílico 430 g (5 mol) de ácido metacrílico 340 g de agua destilada
45	Adición 2:	40 g de monohidrato de Na-hipofosfito (4 g/mol AS/MAS) 90 g de agua destilada
	Adición 3:	20 g de Na-peroxodisulfato (2 g/mol AS/MAS) 66 g de agua destilada

50 En un matraz redondo de 4 cuellos de 3 litros de capacidad, con termómetro, agitador de anclaje con cierre de agitación refrigerable, refrigerador de bolsas de 40 cm y tubo de entrada refrigerable para adiciones con dispositivos automáticos de dosificación se calentaron 340 g de agua hasta reflujo. Entonces se añadieron rápidamente 9,4 ml de solución de Na-hipofosfito (Adición 2) y se dosificaron rápidamente 9,4 ml Adición 3. Ahora bajo ebullición y agitación dentro de 180 minutos con una tasa de dosificación de 6 ml/min se dosificó la Adición 1. Al mismo tiempo se iniciaron la Adición 2 (tasa de dosificación de 0,7 ml/min) y la Adición 3 (tasa de dosificación 0,7 ml/min), y se dosificaron de tal manera que la Adición 2 se había añadido aproximadamente 5 minutos antes de terminar la aportación de la Adición 1. El tiempo de adición de la Adición 3 había terminado aproximadamente 10 minutos después de la terminación de la Adición 1. A continuación se re-polimerizó la mezcla de reacción (aproximadamente 30 minutos) a 100°C hasta que no se pudo constatar ya ningún peróxido. Después de la refrigeración a 50°C se obtuvo una solución de polímero clara con un contenido de sustancia sólida de 50 %, una viscosidad de 2000 cps y un peso molecular de  $M_w = 5000$ . Control: Ensayo de peróxido con varillas de ensayo Merckoquant 1.10011.

## ES 2 728 149 T3

### Ácido policarboxílico 4: Ácido (poliacrílico-ácido co-metacrílico (60 : 40 % mol)

#### Preparado 4:

5	Recipiente:	340 g de agua destilada
	Adición 1:	432 g (6 mol) de ácido acrílico 344 g (4 mol) de ácido metacrílico
	Adición 2:	40 g de monohidrato de Na-hipofosfito (4 g/mol AS/MAS) 90 g de agua destilada
10	Adición 3:	20 g de Na-peroxodisulfato (2 g/mol AS/MAS) 72 g de agua destilada

15 En un matraz redondo de 4 cuellos de 3 litros de capacidad, con termómetro, agitador de anclaje con cierre de agitación refrigerable, refrigerador de bolsas de 40 cm y tubo de entrada refrigerable para adiciones con dispositivos automáticos de dosificación se calentaron 330 g de agua hasta reflujo. Entonces se añadieron rápidamente 9,4 ml de solución de Na-hipofosfito (Adición 2) y se dosificaron rápidamente 9,4 ml Adición 3. Ahora bajo ebullición y agitación dentro de 180 minutos con una tasa de dosificación de 6 ml/min se dosificó la Adición 1. Al mismo tiempo se iniciaron la Adición 2 (tasa de dosificación de 0,7 ml/min) y la Adición 3 (tasa de dosificación 0,7 ml/min), y se dosificaron de tal manera que la Adición 2 se había añadido aproximadamente 5 minutos antes de terminar la aportación de la Adición 1. El tiempo de adición de la Adición 3 había terminado aproximadamente 10 minutos después de la terminación de la Adición 1. A continuación se re-polimerizó la mezcla de reacción (aproximadamente 20 30 minutos) a 100°C hasta que no se pudo constatar ya ningún peróxido. Después de la refrigeración a 50°C se obtuvo una solución de polímero clara con un contenido de sustancia sólida de 51 %, una viscosidad de 1500 cps y un peso molecular de Mw = 1500. Control: Ensayo de peróxido con varillas de ensayo Merckoquant 1.10011.

### Ácido policarboxílico 5: Ácido (poliacrílico-ácido co-metacrílico (40 : 60 % mol)

#### 25 Preparado 5:

	Recipiente:	330 g de agua destilada
	Adición 1:	288 g (4 mol) de ácido acrílico 516 g (6 mol) de ácido metacrílico 330 g de agua destilada
30	Adición 2:	40 g de monohidrato de Na-hipofosfito (4 g/mol AS/MAS) 90 g de agua destilada
	Adición 3:	23 g de Na-peroxodisulfato (2 g/mol AS/MAS) 72 g de agua destilada

35 En un matraz redondo de 4 cuellos de 3 litros de capacidad, con termómetro, agitador de anclaje con cierre de agitación refrigerable, refrigerador de bolsas de 40 cm y tubo de entrada refrigerable para adiciones con dispositivos automáticos de dosificación se calentaron 330 g de agua hasta reflujo. Entonces se añadieron rápidamente 9,4 ml de solución de Na-hipofosfito (Adición 2) y se dosificaron rápidamente 9,4 ml Adición 3. Ahora bajo ebullición y agitación dentro de 180 minutos con una tasa de dosificación de 6 ml/min se dosificó la Adición 1. Al mismo tiempo se iniciaron la Adición 2 (tasa de dosificación de 0,7 ml/min) y la Adición 3 (tasa de dosificación 0,7 ml/min), y se dosificaron de tal manera que la Adición 2 se había añadido aproximadamente 5 minutos antes de terminar la aportación de la Adición 1. El tiempo de adición de la Adición 3 había terminado aproximadamente 10 minutos después de la terminación de la Adición 1. A continuación se re-polimerizó la mezcla de reacción (aproximadamente 40 45 30 minutos) a 100°C hasta que no se pudo constatar ya ningún peróxido. Después de la refrigeración a 50°C se obtuvo una solución de polímero clara con un contenido de sustancia sólida de 52 %, una viscosidad de 2500 cps y un peso molecular de Mw = 5800. Control: Ensayo de peróxido con varillas de ensayo Merckoquant 1.10011.

### 50 3.2 Fabricación de copolímeros a través de esterificación parcial similar a polímero de ácidos policarboxílicos con monoalquilpolialquilenoglicoles

#### Polímero de peine P-1

55 En un matraz redondo de 4 cuellos de 2 litros de capacidad, con termómetro, agitador de mecánico (agitador-IKA®), termómetro, tubo de entrada de gas y puente de destilación se colocaron 170 g de ácido policarboxílico 3 (que corresponde aproximadamente a 1 mol de grupos carboxilo). El recipiente se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 270 g de MPEG 1000 y 0,1 g de Foamex 144. La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de N<sub>2</sub> a 170°C. El agua obtenida en la mezcla así como el agua de reacción se destilaron continuamente bajo corriente de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 2 g de una solución de NaOH al 50 % y 2,5 g de Jeffamin M 60 2070 a la mezcla de reacción y se aplicó un vacío de 80 mbares. Después de 2 1/2 h se alcanzó una conversión de

reacción total. La colada de polímero se dejó endurecer o, en cambio, se ajustó después de la refrigeración a < 100°C con agua a un contenido de sustancia sólida de 30 %. Se obtuvo una polimerización clara . El conversión determinada con GPC dio como resultado 99 % de polímero. Peso molecular Mn = 11000.

#### 5 Polímero de peine P-2

En un matraz redondo de 4 cuellos de 2 litros de capacidad, con termómetro, agitador de mecánico (agitador-IKA®), termómetro, tubo de entrada de gas y puente de destilación se colocaron 170 g de ácido policarboxílico 3 (que corresponde aproximadamente a 1 mol de grupos carboxilo). El recipiente se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 200 g de MPEG 1000, 220 MPEG 3000 y 0,1 g de Foamex 144. La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de N<sub>2</sub> a 170°C. El agua obtenida en la mezcla así como el agua de reacción se destilaron continuamente bajo corriente de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 2 g de una solución de NaOH al 50 % y 2,5 g de Jeffamin M 2070 a la mezcla de reacción y se aplicó un vacío de 80 mbares. Después de 2 1/2 h se alcanzó una conversión de reacción total. La colada de polímero se dejó endurecer o, en cambio, se ajustó después de la refrigeración a < 100°C con agua a un contenido de sustancia sólida de 30 %. Se obtuvo una polimerización clara . El conversión determinada con GPC dio como resultado 98,6 % de polímero. Peso molecular Mn = 11000.

#### 20 Polímero de peine P-3

En un matraz redondo de 4 cuellos de 2 litros de capacidad, con termómetro, agitador de mecánico (agitador-IKA®), termómetro, tubo de entrada de gas y puente de destilación se colocaron 166 g de ácido policarboxílico 4 (que corresponde aproximadamente a 1 mol de grupos carboxilo). El recipiente se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 140 g de MPEG 1000, 280 MPEG 3000 y 0,1 g de Foamex 144. La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de N<sub>2</sub> a 170°C. El agua obtenida en la mezcla así como el agua de reacción se destilaron continuamente bajo corriente de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 2 g de una solución de NaOH al 50 % y 2,5 g de Jeffamin M 2070 a la mezcla de reacción y se aplicó un vacío de 80 mbares. Después de 2 1/2 h se alcanzó una conversión de reacción total. La colada de polímero se dejó endurecer o, en cambio, se ajustó después de la refrigeración a < 100°C con agua a un contenido de sustancia sólida de 30 %. Se obtuvo una polimerización clara . El conversión determinada con GPC dio como resultado 99,1 % de polímero. Peso molecular Mn = 10700.

#### 30 Polímero de peine P-4

En un matraz redondo de 4 cuellos de 2 litros de capacidad, con termómetro, agitador de mecánico (agitador-IKA®), termómetro, tubo de entrada de gas y puente de destilación se colocaron 170 g de ácido policarboxílico 4 (que corresponde aproximadamente a 1 mol de grupos carboxilo). El recipiente se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 200 g de MPEG 1000, 220 MPEG 3000 y 0,1 g de Foamex 144. La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de N<sub>2</sub> a 170°C. El agua obtenida en la mezcla así como el agua de reacción se destilaron continuamente bajo corriente de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 2 g de una solución de NaOH al 50 % y 2,5 g de Jeffamin M 2070 a la mezcla de reacción y se aplicó un vacío de 80 mbares. Después de 2 1/2 h se alcanzó una conversión de reacción total. La colada de polímero se dejó endurecer o, en cambio, se ajustó después de la refrigeración a < 100°C con agua a un contenido de sustancia sólida de 30 %. Se obtuvo una polimerización clara. El conversión determinada con GPC dio como resultado 99 % de polímero. Peso molecular Mn = 10100.

#### 45 Polímero de peine P-5

En un matraz redondo de 4 cuellos de 2 litros de capacidad, con termómetro, agitador de mecánico (agitador-IKA®), termómetro, tubo de entrada de gas y puente de destilación se colocaron 170 g de ácido policarboxílico 5 (que corresponde aproximadamente a 1 mol de grupos carboxilo). El recipiente se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 270 g de MPEG 1000, 0,1 g de Foamex 144. La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de N<sub>2</sub> a 170°C. El agua obtenida en la mezcla así como el agua de reacción se destilaron continuamente bajo corriente de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 2 g de una solución de NaOH al 50 % y 2,5 g de Jeffamin M 2070 a la mezcla de reacción y se aplicó un vacío de 80 mbares. Después de 2 1/2 h se alcanzó una conversión de reacción total. La colada de polímero se dejó endurecer o, en cambio, se ajustó después de la refrigeración a < 100°C con agua a un contenido de sustancia sólida de 30 %. Se obtuvo una polimerización clara . El conversión determinada con GPC dio como resultado 97 % de polímero. Peso molecular Mn = 10100.

#### 55 Polímero de peine P-6

En un matraz redondo de 4 cuellos de 2 litros de capacidad, con termómetro, agitador de mecánico (agitador-IKA®), termómetro, tubo de entrada de gas y puente de destilación se colocaron 170 g de ácido policarboxílico 5 (que corresponde aproximadamente a 1 mol de grupos carboxilo). El recipiente se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 200 g de MPEG 1000, 220 MPEG 3000 y 0,1 g de Foamex 144. La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de N<sub>2</sub> a 170°C. El agua obtenida en la mezcla así como el agua de reacción se destilaron continuamente bajo corriente de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 2 g de una solución de NaOH al 50 % y 2,5 g

de Jeffamin M 2070 a la mezcla de reacción y se aplicó un vacío de 80 mbares. Después de 2 1/2 h se alcanzó una conversión de reacción total. La colada de polímero se dejó endurecer o, en cambio, se ajustó después de la refrigeración a < 100°C con agua a un contenido de sustancia sólida de 30 %. Se obtuvo una polimerización clara. El conversión determinada con GPC dio como resultado 99 % de polímero. Peso molecular Mn = 11000.

5

#### Polímero de peine P-7

En un matraz redondo de 4 cuellos de 2 litros de capacidad, con termómetro, agitador de mecánico (agitador-IKA®), termómetro, tubo de entrada de gas y puente de destilación se colocaron 170 g de ácido policarboxílico 3 (que corresponde aproximadamente a 1 mol de grupos carboxilo). El recipiente se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 340 g de MPEG 1000, 0,1 g de Foamex 144. La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de N<sub>2</sub> a 170°C. El agua obtenida en la mezcla así como el agua de reacción se destilaron continuamente bajo corriente de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 2 g de una solución de NaOH al 50 % y 2,5 g de Jeffamin M 2070 a la mezcla de reacción y se aplicó un vacío de 80 mbares. Después de 2 1/2 h se alcanzó una conversión de reacción total. La colada de polímero se dejó endurecer o, en cambio, se ajustó después de la refrigeración a < 100°C con agua a un contenido de sustancia sólida de 30 %. Se obtuvo una polimerización clara. El conversión determinada con GPC dio como resultado 99 % de polímero. Peso molecular Mn = 11300.

10

15

#### Polímero comparativo V-1

20

En un matraz redondo de 4 cuellos de 2 litros de capacidad, con termómetro, agitador de mecánico (agitador-IKA®), termómetro, tubo de entrada de gas y puente de destilación se colocaron 154 g de ácido policarboxílico 1 (que corresponde aproximadamente a 1 mol de grupos carboxilo). El recipiente se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 340 g de MPEG 1000, 0,1 g de Foamex 144. La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de N<sub>2</sub> a 170°C. El agua obtenida en la mezcla así como el agua de reacción se destilaron continuamente bajo corriente de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 2 g de una solución de NaOH al 50 % y 2,5 g de Jeffamin M 2070 a la mezcla de reacción y se aplicó un vacío de 80 mbares. Después de 2 1/2 h se alcanzó una conversión de reacción total. La colada de polímero se dejó endurecer o, en cambio, se ajustó después de la refrigeración a < 100°C con agua a un contenido de sustancia sólida de 30 %. Se obtuvo una polimerización clara. El conversión determinada con GPC dio como resultado 97 % de polímero. Peso molecular Mn = 10900.

25

30

#### Polímero comparativo V-2

En un matraz redondo de 4 cuellos de 2 litros de capacidad, con termómetro, agitador de mecánico (agitador-IKA®), termómetro, tubo de entrada de gas y puente de destilación se colocaron 242 g de ácido policarboxílico 1 (que corresponde aproximadamente a 1 mol de grupos carboxilo). El recipiente se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 340 g de MPEG 1000, 0,1 g de Foamex 144. La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de N<sub>2</sub> a 170°C. El agua obtenida en la mezcla así como el agua de reacción se destilaron continuamente bajo corriente de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 2 g de una solución de NaOH al 50 % y 2,5 g de Jeffamin M 2070 a la mezcla de reacción y se aplicó un vacío de 80 mbares. Después de 2 1/2 h se alcanzó una conversión de reacción total. La colada de polímero se dejó endurecer o, en cambio, se ajustó después de la refrigeración a < 100°C con agua a un contenido de sustancia sólida de 30 %. Se obtuvo una polimerización clara. El conversión determinada con GPC dio como resultado 98,9 % de polímero. Peso molecular Mn = 11200.

35

40

#### Polímero comparativo V-3

188 g (1 mol) del polímero comparativo V-1 y 276 g (1 mol) del polímero comparativo V-2 se mezclaron con agitación vigorosa. Resultó una solución clara. Peso molecular Mn = 11000.

45

### 3.3 Fabricación de polímeros de peine a través de polimerización radical

50

#### Fabricación de éster 1

Esterificación azeotropa parcial de una mezcla de ácido acrílico y ácido metacrílico en la relación molar de 1:1 con MPEG 1000.

55

En un reactor de vidrio de 3 litros de capacidad con separador de agua y tubo de entrada de gas se colocaron 1000 g de MPEG 1000, 133,2 g de ácido acrílico (1,85 mol), 159,1 g (1,85 Mol) de ácido metacrílico, 13,5 g de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico, 0,5 g de fenotiazina y 250 g de tolueno. A continuación se calentó a 130°C a través de la conducción de nitrógeno y se mantuvo en el transcurso de 6,5 horas bajo reflujo. El agua de reacción resultante se separó en el separador de agua y el tolueno circulado se retornó al reactor. El índice de ácido de la mezcla de reacción era 95,2 mg KOH/g. La conversión del metil polietilenoglicol se determinó con GPC y era 94,7 %.

60

#### Fabricación de éster 2

Esterificación azeotropa parcial de una mezcla de ácido acrílico y ácido metacrílico en la relación molar de 1:1 con MPEG 1000 y MPEG 3000.

5 En un reactor de vidrio de 3 litros de capacidad con separador de agua y tubo de entrada de gas se colocaron 740 g de MPEG 1000, 814 g de MPEG 3000, 133,2 g de ácido acrílico (1,85 mol), 159,1 g (1,85 Mol) de ácido metacrílico, 13,5 g de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico, 0,5 g de fenotiazina y 250 g de tolueno. A continuación se calentó a 130°C a través de la conducción de nitrógeno y se mantuvo en el transcurso de 7 horas bajo reflujo. El agua de reacción resultante se separó en el separador de agua y el tolueno circulado se retornó al reactor. El índice de ácido de la mezcla de reacción era 96 mg KOH/g. La conversión del metil polietilenoglicol se determinó con GPC  
10 y era 93,8 %.

#### Polímero comparativo V-4

15 Recipiente: 800 g de agua destilada  
Adición 1: 700 g de éster 1  
Adición 2: 6 g de monohidrato de Na-hipofosfito  
100 g de agua destilada  
20 Adición 3: 8,8 g de Na-peroxodisulfato  
100 g de agua destilada

25 En un reactor de 3 litros de capacidad con dispositivos automáticos de dosificación, separador de agua y tubo de entrada de gas con refrigerador de reflujo se calentaron 800 g de agua a través de circulación de nitrógeno hasta la ebullición y manteniendo el reflujo se dosificaron al mismo tiempo las entradas 1, 2 y 3 dentro de 5 horas. Pequeñas cantidades del tolueno que se agita desde la entrada 1 se separaron en el separador de agua y el agua separada al mismo tiempo se retornó al reactor. Después de la terminación de las entradas, se re-polimerizó la mezcla de reacción todavía en el transcurso de 2 horas y se refrigeró a 50°C. Se obtuvo una solución clara con un contenido de sustancia sólida de 38,9 %, que se diluyó a través de la adición de agua a 30 %. El contenido de polímero determinado con GPC era 98 % aproximadamente. Peso molar  $M_n = 10200$ .

#### Polímero comparativo V-5

35 Recipiente: 800 g de agua destilada  
Adición 1: 998 g de éster 2  
Adición 2: 6 g de monohidrato de Na-hipofosfito  
100 g de agua destilada  
40 Adición 3: 8,8 g de Na-peroxodisulfato  
100 g de agua destilada

45 En un reactor de 3 litros de capacidad con dispositivos automáticos de dosificación, separador de agua y tubo de entrada de gas con refrigerador de reflujo se calentaron 800 g de agua a través de circulación de nitrógeno hasta la ebullición y manteniendo el reflujo se dosificaron al mismo tiempo las entradas 1, 2 y 3 dentro de 6 horas. Pequeñas cantidades del tolueno que se agita desde la entrada 1 se separaron en el separador de agua y el agua separada al mismo tiempo se retornó al reactor. Después de la terminación de las entradas, se re-polimerizó la mezcla de reacción todavía en el transcurso de 2 horas y se refrigeró a 50°C. Se obtuvo una solución clara con un contenido de sustancia sólida de 41 %, que se diluyó a través de la adición de agua a 30 %. El contenido de polímero determinado con GPC era 97 % aproximadamente. Peso molar  $M_n = 10700$ .

#### Polímero comparativo V-6

Mighty 150 (KAO Corp. Tokio)

Sal sódica de un policondensado de naftalina-formaldehído con un peso molar de 5000-6000 g/mol.

#### 4. Fabricación de mortero de cemento

Investigación y comparación de las propiedades técnicas de procesamiento de morteros de cementos que contienen los copolímeros de acuerdo con la invención y polímeros comparativos.

#### Ensayos de mortero

La actividad de los polímeros de acuerdo con la invención se ensayo en el mortero. El mortero tenía la siguiente composición (Tabla 2)

Tabla 2

Composición de la mezcla de mortero (MM) (grano máximo 8 mm)	Cantidad
Cemento (Schweizer CEM I 42.5)	750 g
Filtro de piedra caliza	141 g
Arena 0-1 mm	738 g
Arena 1-4 mm	1107 g
Arena 4-8 mm	1154 g

5 Las arenas, el filtro y el cemento se mezclaron en seco durante 1 minuto en una mezcladora-Hobart. Dentro de 30 segundos se añadió el agua de amasado, en la que estaba contenido el polímero de peine. Después de la adición del agua de amasado se mezcló el mortero todavía en el transcurso de 2,5 minutos. La cantidad del polímero de peine se indica en la Tabla 3 con relación al cemento. Los compolímeros de peine se emplearon como dispersión acuosa al 30 %. La solución acuosa al 30 % contenía, además, 0,1 % en peso de antiespumante. El tiempo total de la mezcla húmeda era 3 minutos. El valor de agua/cemento (valor w/z) era 0,42. La medida de expansión del mortero se determinó según EN 1015-3. Los resultados se agrupan en la Tabla 3.

Tabla 3

Nº	Aditivo	w/z	% en peso sobre cemento	ABM (mm)				$\Delta$ ABM en % después de 90 min.
				0 min	30 min	60 min	90 min	
M-1	P-1	0,42	0,24	200	200	198	195	2,5
M-2	P-2	0,42	0,24	213	218	223	118	-2,4
M-3	P-3	0,42	0,24	208	204	201	197	3,3
M-4	P-4	0,42	0,24	202	220	225	212	-5
M-5	P-5	0,42	0,24	211	213	210	209	1
M-6	P-6	0,42	0,24	210	215	207	205	2,4
M-7	P-7	0,42	0,24	218	216	213	212	2,8
VM-1	V-1	0,42	0,24	222	224	210	172	22,5
VM-2	V-2	0,42	0,24	208	186	180	1890	13,5
VM-3	V-3	0,42	0,24	212	191	180	174	18
VM-4	V-4	0,42	0,24	204	202	182	138	25
VM-5	V-5	0,42	0,24	215	204	176	153°	19,8
VM-6	V-6	0,42	0,48	220	190	158		

15 Las medidas de expansión (ABM) mostradas en la Tabla 3, medidas en mm, se midieron después de 0, 30, 60 y 90 minutos. Las dosificaciones de los aditivos se indican en % en peso de sustancia sólida de los polímeros de peine P-1 a P-7 y de los polímeros comparativos V-1 a V-6, con respecto al peso de cemento de los morteros de ensayo.

20 Los resultados en la Tabla 3 muestran que los polímeros P-1 a P-7 de acuerdo con la invención, comparados con los polímeros comparativos V-1 a V-6 presentan propiedades de licuefacción excelentes durante periodos de tiempo prolongados. De esta manera, las mezclas M-1 a M-7 de acuerdo con la invención presentan 90 minutos después de la fabricación sólo una reducción muy pequeña de la medida de expansión de máximo aproximadamente 3 %, mientras que en todos los morteros comparativos VM-1 a VM-6 se mide una reducción fuerte de 13,5-25 %. En las mezclas M-2 a M-4, la medida de expansión había aumentado de manera sorprendente incluso 2,4 % y 5 %, respectivamente. De manera más sorprendente, el efecto en el caso de la utilización de los polímeros de peine P1 y P2, que se fabricaron a través de esterificación similar a polímero, era claramente más marcado que en los polímeros V-4 y V-5, que se fabricaron a través de polimerización radial de los ésteres de metilpoliglicol monómero del ácido acrílico y del ácido metacrílico. Los polímeros de peine fabricados de forma diferente son en este caso comparables directamente, como muestra la porción de cadenas laterales y monómeros en la Tabla 3. Las mezclas comparativas VM-4 y VM-5 muestran una medida alta de expansión inicial, pero una caída fuerte en torno al 25 % y 19,8 % después de 90 minutos. Las mezclas M-1 y M-2, que contienen los polímeros de peine P-1 y P-2 de acuerdo con la invención con la misma composición estequiométrica que V-4 y V-5, muestran, en cambio, una capacidad de procesamiento casi constante durante todo el periodo de tiempo de 90 minutos.

35 Como polímero de referencia V-6 sirvió un producto comercial Mighty 150. Como muestran los resultados para la mezcla comparativa VM-6, de este polímero se necesita aproximadamente doble dosificación para conseguir una medida de expansión inicial comparable de más de 200 mm. Sin embargo, el mortero se vuelve rígido mucho más rápidamente, de manera que después de 90 minutos no se puede medir ya ninguna medida de expansión. También

llama la atención que con esta dosificación alta el mortero tiende a la segregación (llamado "sangrado"), lo que no es el caso en las mezclas de acuerdo con la invención.

5 Con la ayuda de los ejemplos se puede mostrar de esta manera que en la utilización de acuerdo con la invención de polímeros de peine, que han sido fabricados a través de reacción similar a polímero, se consigue una licuefacción excelente y, además, una capacidad de procesamiento prolongada.

10



## REIVINDICACIONES

1.- Utilización de un polímero de peine para la mejora de la capacidad de procesamiento de composiciones endurecibles hidráulicamente,  
 en el que el polímero de peine presenta cadenas laterales unidas a una cadena principal a través de grupos éster, grupos amida y/o grupos éter,  
 en el que la cadena principal presenta al menos una unidad de ácido acrílico A o un conjunto de ellas y al menos una unidad de ácido metacrílico M o una sal del mismo, en el que el polímero de peine comprende, además, al menos una unidad estructural B de la fórmula (I):



en la que

R<sup>1</sup> representa H o CH<sub>3</sub> independientes entre sí;  
 R<sup>2</sup> representa, independientes entre sí, un grupo éster -CO-O- o un grupo amida -CO-NH-;  
 R<sup>3</sup> representa, independientes entre sí, un grupo alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, en particular un grupo etileno o grupo propileno;  
 R<sup>4</sup> representa, independientes entre sí, H, un resto alquilo o cicloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto alquilarilo o aralquilo de C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, o un resto alquilo sustituido o no sustituido o un resto orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de carbono, que comprende, dado el caso, heteroátomos, y  
 x representa, independiente entre sí, un valor entre 3 y 250, con preferencia entre 5 y 150,  
 en el que la cadena principal del polímero de peine es un copolímero lineal, que ha sido obtenido a partir de la al menos una unidad de ácido acrílico o la sal o anhídrido del mismo, y a partir de la unidad de ácido metacrílico M o la sal o anhídrido del mismo a través de polimerización,

en el que la unidad estructural B es componente de este copolímero lineal y en el que el polímero de peine presenta en el número total de todas las unidades- (R<sup>3</sup>O)<sub>x</sub> una porción de unidades de óxido de etileno de al menos 30 % mol y en el que el polímero de peine ha sido fabricado a través de esterificación y/o amidación de un ácido policarboxílico o una sal o un anhídrido del mismo.

2.- Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero de peine presenta de 5 a 95 % en mol de unidades de ácido acrílico A, 5 a 95 % en mol de unidades de ácido metacrílico M y de 5 a 50 % en peso de monómeros con cadenas laterales unidas a través de grupos éster, grupos amida y/o grupos éter, respectivamente, con relación al número total de todas las unidades monómeras en la cadena principal del polímero de peine.

3.- Utilización de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de peine presenta al menos una unidad estructural B de la fórmula (I) con R<sup>1</sup> igual a H y al menos una unidad estructural B de la fórmula (I) con R<sup>1</sup> igual a CH<sub>3</sub>.

4.- Utilización de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de peine presenta en el número total de todas las unidades (R<sup>3</sup>O)<sub>x</sub> una porción de 50 a 100 % mol.

5.- Utilización de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de peine presenta al menos otra unidad estructural C, que es diferente de las unidades estructurales A, B y M, y que está seleccionada a partir de una unidad éter, unidad éster, unidad amida o unidad imida, una unidad de ácido, seleccionada, seleccionada de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico, éster de ácido fosfórico, ácido carbonilamidometilpropano sulfónico y sus sales, o un grupo polioxialquilenoxicarbonilo, polioxialquilenaminocarbonilo, polioxialquilenoxialquilo, polioxialquilenoxi, hidroxietiloxicarbonilo, acetoxi, fenilo o N-pirrolidonilo.

6.- Utilización de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de peine comprende

5 a 95 % mol, con preferencia de 10 a 80 % mol, de manera especialmente preferida de 20 a 60 Mol.-% de unidades de ácido acrílico A,  
 5 a 95 % mol, con preferencia de 10 a 80 % mol, de manera especialmente preferida de 20 a 60 % mol de unidades de ácido metacrílico M,  
 5 a 50 % mol, con preferencia de 10 a 40 % mol de la unidad estructural B, y

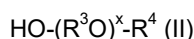
0 bis 30 % mol, con preferencia de 0 a 15, en particular de 0 a 5 % mol de la unidad estructural C, respectivamente, con relación al número total de todas las unidades de monómeros en la cadena principal del polímero de peine.

5 7.- Utilización de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de peine comprende

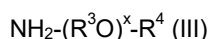
10 30 a 70 % mol, con preferencia de 40 a 60 % mol de unidades de ácido acrílico A,  
30 a 70 % mol, con preferencia de 40 a 60 % mol de unidades de ácido metacrílico M,  
5 a 50 % mol, con preferencia de 10 a 40 % mol de la unidad estructural B, y  
0 a 30 % mol, con preferencia de 0 a 15, en particular de 0 a 5 % mol de la unidad estructural C, respectivamente, con relación al número total de todas las unidades de monómeros en la cadena principal del polímero de peine.

15 8.- Utilización de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la esterificación y/o amidación se realizan a través de la reacción de

20 a) al menos un ácido policarboxílico, que comprende al menos una unidad de ácido acrílico A y al menos una unidad de ácido metacrílico M, o una sal o anhídrido de este ácido policarboxílico; y  
b) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consta de un compuesto monohidroxi E de la fórmula (II)



y un compuesto monoamina F de la fórmula (III)



25 en la que  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y x están seleccionados de manera independiente entre sí como se ha indicado anteriormente.

9.- Utilización de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el aglutinante hidráulico está seleccionado a partir del grupo que está constituido por cemento, yeso, cal viva y mezclas de cemento con cera volátil, humo de sílice, escoria, arena de alto horno o relleno de piedra caliza.

30 10.- Utilización de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la medida de la expansión de la composición que se endurece hidráulicamente, medida según EN 1015-3, se reduce durante al menos 60 minutos, con preferencia durante al menos 90 minutos, en no más de 5 %.

35 11.- Utilización de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que al menos una parte del polímero de peine, en particular de todo el polímero de peine, se añade antes y/o durante un proceso de trituración de al menos un componente de la composición que se endurece hidráulicamente.

12.- Utilización de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el polímero de peine se añade antes y/o durante un proceso de trituración de sustancias brutas de cemento, clinker de cemento, cemento y/o aditivos de cemento.

13.- Utilización de un polímero de peine como adyuvante de trituración, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, en un proceso de trituración, en particular para la mejora de la eficiencia de la trituración.

40