

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0613166-2 A2**

(22) Data de Depósito: 17/05/2006
(43) Data da Publicação: 21/12/2010
(RPI 2085)



(51) Int.Cl.:

C08F 222/10
C08F 222/36
C08F 222/40
C08F 230/02
C04B 24/24

(54) Título: COPOLÍMEROS COM BASE EM MONÔMEROS CONTENDO FÓSFORO, PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DOS MESMOS E SEU USO

(30) Prioridade Unionista: 18/05/2005 DE 10 2005 022 843.7

(73) Titular(es): CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH

(72) Inventor(es): ALEXANDER KRAUS, ANGELIKA HARTL, GERHARD ALBRECHT, LARS EINFELDT, MARTINA BRANDL

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006004691 de 17/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/122793de 23/11/2006

(57) Resumo: COPOLÍMEROS COM BASE EM MONÔMEROS CONTENDO FÓSFORO, PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DOS MESMOS E SEU USO. A presente invenção refere-se a copolímeros com base em monômeros contendo fósforo (A) e em macromônmeros (B), a processos para a produção dos mesmos e ao seu uso como aditivos para suspensões de agente de ligação inorgânicas com base em cimento, lima, gesso e anidrito. Os aditivos poliméricos correspondentes têm, como agentes de fluxo, propriedades de redução de água excelentes e sustenta a fluidez do concreto durante um período de tempo relativamente longo (60 a 90 minutos) a um nível quase inalterado sem ter ação atrasada. Além disso, os aditivos poliméricos correspondentes melhoram o processamento e processos de fixação dos materiais de ligação produzidos com estes aditivos tornando-se possível intensidades anteriores e mais elevadas pressionarem.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COPOLÍMEROS COM BASE EM MONÔMEROS CONTENDO FÓSFORO, PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DOS MESMOS E SEU USO**".

Descrição

5 A presente invenção refere-se a copolímeros com base em monômeros contendo fósforo, processos para sua preparação e o uso destes como misturas para suspensões do aglutinante inorgânico baseadas com base em cimento, cal, gesso e anidrito.

De acordo com uma teoria amplamente aceita, a eficácia de superplasticizantes para suspensões do aglutinante contendo cimento é substancialmente baseada em dois efeitos. Desse modo, os grupos ácidos negativamente carregados dos superplasticizantes são adsorvidos na superfície de partícula de cimento positivamente carregada por íons de cálcio. A camada dupla eletrostática resultante (potencial Zeta) leva à repulsão eletrostática entre as partículas. As forças repulsivas causadas pelos potenciais Zeta, entretanto, têm apenas faixas curtas [cf. H. Uchikawa, "*Cem. Concr. Res.*" 27 (1997) 37-50]. Entretanto, a adsorção dos superplasticizantes também impede as superfícies das partículas do cimento de entrarem em contato direto uma com a outra. Com o uso de polímeros de pente correspondentes, este efeito de repulsão estérica é aumentado drasticamente pelas cadeias laterais não adsorvidas [cf. K. Yoshioka, "*J. Am. Ceram. Soc.*" 80 (1997) 2667-71]. É óbvio que o efeito de repulsão estericamente causado pode ser influenciado igualmente pelo comprimento das cadeias laterais e pelo número de cadeias laterais por cadeia principal. Por outro lado, um comprimento ou densidade de cadeia lateral excessivamente alta pode impedir a adsorção na superfície da partícula de cimento.

Com base deste conhecimento, um grande número de superplasticizantes com base em polietercarboxilatos foi desenvolvido nos últimos 10 anos (WO 99/47 468 A1, WO 97/00 898 A1, EP 1 437 330 A1, EP 0 924 174 A1, EP 0 850 894 A1, EP 0 838 444 A1, EP 0 870 784 A1, EP 0 753 488 A1, US 6.267.814 B1, US 5.707.445 B1, US 5.703.174 B1, DE 199 26 611 A1, DE 198 34 173 A1, DE 195 13 126 A1).

Os copolímeros semelhantes a pente que compreendem acrilatos/metacrilatos contendo poli(alquilenoglicol) são distinguidos pelo caso de que uma distribuição aleatória dos monômeros individuais ao longo da cadeia de polímero está presente. Entretanto, uma tal distribuição ao longo da cadeia principal de polímero não exclui a existência mais ou menos frequente (como um resultado de polimerização) de domínios que são baseados em homopolímeros de um ou outro monômero (ou outros monômeros). Em outras palavras, copolímeros estritamente alternados não são obtíveis por este processo, de forma que a não-uniformidade maior ou menor deste copolímeros esteja sempre presente.

Estes copolímeros semelhantes a pente que correspondem à técnica anterior têm boas propriedades de redução de água em suspensões do aglutinante mineral aquoso, porém uma fluidez do concreto pode ser mantida em um nível constante com estes copolímeros apenas durante um período comparativamente curto.

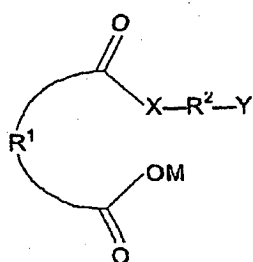
Foi, portanto, o objetivo da presente invenção desenvolver copolímeros com base em monômeros contendo fósforo e o uso destes como misturas para suspensões do aglutinante inorgânico, os copolímeros correspondentes não tendo as referidas desvantagens que correspondem à técnica anterior porém, como superplastizantes, ambos tendo boas propriedades de redução de água (sem prejudicar a plasticização, por exemplo, do concreto) e mantendo a fluidez do concreto em um nível virtualmente inalterado durante um período tão longo quanto possível (60 - 90 min) sem ter um efeito retardante (assim chamado retentor de consistência).

Estes objetivos foram obtidos, de acordo com a invenção, empregando-se copolímeros com base em monômeros (A) contendo fósforo das fórmulas (Ia) e/ou (Ib) e macromonômeros (B) da fórmula geral (II) de acordo com a reivindicação 1.

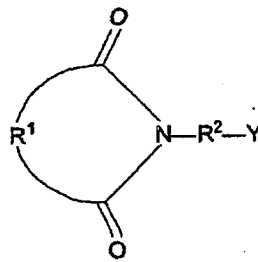
Foi, de fato, surpreendentemente constatado que os copolímeros correspondentes são muito adequados como misturas para suspensões de aglutinante mineral, sendo possível para estas misturas ser empregadas igualmente como superplastizantes excelentes e/ou como retentores de

consistência. Além disso, as misturas poliméricas correspondentes melhoraram o processo e processos de endurecimento dos materiais de construção produzidos empregando estas misturas, permitindo-se intensidades compressivas anteriores e mais elevadas.

- 5 Os copolímeros de acordo com a invenção são derivados de monômeros contendo fósforo (A) e macromonômeros (B). Os monômeros contendo fósforo (A) correspondem à fórmula geral (Ia) ou (Ib)



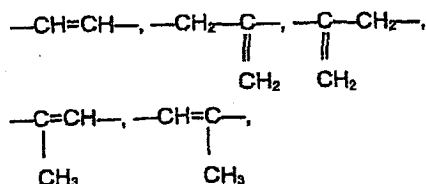
(Ia)



(Ib)

onde

$R^1 =$



10

$X = O, S, NH, N-R^2-Y,$

$R^2 =$ radicais de C_1-C_{20} -(hetero)alquilenos opcionalmente tendo heteroátomos de O ou N, que são lineares ou ramificados e opcionalmente da mesma forma têm 1 a 10 substituintes selecionados a partir do grupo consistindo em OH, OPO_3M_2 , $OPHO_2M$, NH_2 , $NH-CH_2PO_3M_2$, $N(CH_2-PO_3M_2)_2$, $CZ(PO_3M_2)_2$, e radicais de C_6-C_{10} -arileno,

15

$Y = -N(CH_2-PO_3M_2)_2, -CZ(PO_3M_2)_2, -OPHO_2M, -OPO_3M_2,$

$Z = H, Hal, OH, NH_2,$

$Hal = F, Cl, Br, I,$

20

$M = H, Na, K, NH_4, N(R^3)_4,$

$R^3 =$ radicais de C_1-C_{12} -alquila, preferivelmente radicais de C_1-C_8 -alquila,

e radicais de C₆-C₁₀-arila.

Os monômeros correspondentes (A) primeiramente consistem em uma ligação vinílica pobre em elétron com base em derivados de ácido maléico, ácido itacônico ou ácido citracônico e secundamente tem um radical aniônico contendo fósforo com base em grupos contendo fosfonato, fosfito ou fosfato.

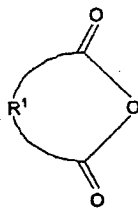
De acordo com a fórmula geral (Ia), estes são os monoésteres (X = O, S) ou monoamidas (X = HN, N-R²-Y) dos derivados de ácido dicarboxílico correspondentes ou, de acordo com a fórmula (Ib), as imidas cíclicas correspondentes.

Os radicais aniônicos contendo fósforo são ligados aos derivados de ácido dicarboxílico insaturados por meio de espaçadores de (hetero)alquileno ou arileno adequados (por exemplo R²).

Os radicais relevantes R² são radicais de C₁-C₂₀-alquileno ou heteroalquileno (tendo heteroátomos de O ou N), que podem ser lineares ou ramificados, ou são radicais de C₆-C₁₀-arileno (tal como, por exemplo, fenileno ou naftileno). Em uma modalidade preferida, eles são radicais de C₁-C₁₀-alquileno ou heteroalquileno.

Os radicais de C₁-C₂₀ - ou C₁-C₁₀-(hetero)alquileno podem opcionalmente da mesma forma ter 1 a 10 substituintes selecionados a partir do grupo consistindo em OH, OPO₃M₂, OPHO₂M, NH₂, NH-CH₂PO₃M₂, N (CH₂-PO₃M₂)₂ e CZ (PO₃M₂)₂, Z sendo H, Hal, OH ou NH₂ e Hal sendo F, Cl, Br ou I e M sendo H, Na, K, NH₄ ou N(R₃)₄ (R³ = radicais de C₁-C₁₂-alquila e radicais de C₆-C₁₀-arila).

Os monômeros (A) podem ser preparados de uma maneira tecnicamente muito simples permitindo-se derivados de ácido dicarboxílico insaturado da fórmula geral (VI)



(VI)

reagirem com compostos contendo fósforo da fórmula geral (VII)



(R¹, R², X e Y tendo o significado anteriormente mencionado) em temperaturas dentre 0 a 100°C, sendo possível para esta reação ser realizada tanto continuamente quanto em forma de batelada.

Ácido maléico, ácido itacônico e ácido citracônico são empregados como anidrido dicarboxílico insaturado de acordo com a fórmula (VI).

Os blocos de construção de fosfonato, fosfito e fosfato que são apresentados na fórmula (VII) são técnica anterior e podem ser obtidos por muitas variantes:

A) Metilfosfonação de aminas (US 3.288.846, US 4.235.890).

(B) Fosfonação de ácidos carboxílicos e derivados destes, tais como, por exemplo, cloretos ácidos, amidas ácidas ou nitrilas (US 4.239.695, US, 4.100.167, US 3.799.758, US 3.400.149, DE 27 45 084, DE 25 34 391, DE 21 30 794, DE 197 37 923, DE 16 18 788, DE 11 48 551).

(C) Fosfatação de álcoois e éteres (Houben-Weyl, volume E2 (1982), M. Regitz (editor), página 491 e seguintes, e literatura citada aqui, SU 178 819, SU, 178 374).

(D) Fosfitos de álcoois e éteres (Houben-Weyl, volume E1 (1982), M. Regitz (editor), página 313 e seguintes, e literatura citada aqui, em particular, GB 940 697).

Entretanto, a solução que é de mais interesse em termos de engenharia de processo é a fosfatação de álcoois (SU 196 817). De acordo com a invenção, álcoois contendo amino podem da mesma forma ser fosfatados por este procedimento. Desse modo, os aminoálcoois industrialmente mais importantes, tal como aminoetanol [CAS 141-43-5], dietanolamina [CAS 111-42-2] ou tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) [CAS 77-86-1], que foram dissolvidos ou suspensos com ácido fosfórico de 85 % de intensidade em o-xileno, podem ser diretamente fosfatados ao grupo de hidroxila separando-se a água por meios de destilação azeotrópica em um separador de água. Entretanto, outros aminoálcoois comercialmente disponíveis, tais como aminoexanol [CAS 4048-33-3], 2-aminoetoxietanol [CAS 929-06-6], 4-aminoben-

- zilálcool [CAS 623-04-1], N-(2-aminoetil)dietilenolamina [CAS 3197-06-6], N-(3-aminopropil)dietanolamina [CAS 4985-85-7], podem ser da mesma forma fosfatados desta maneira com rendimentos surpreendentemente altos (tabela 1). Devido à alta afinidade de oxigênio de fósforo, uma reação no grupo de amino não ocorre. A formação de diésteres de ácido fosfórico é também negligivelmente menor. A fosfatação de álcoois de aminoalquila/arila com ácido fosfórico é geralmente descrita (por exemplo, de aminoetanol, DE 930 566, GB 684 977) porém, com o uso de quantidades virtualmente equimolares de ácido fosfórico concentrados, uma tal conversão alta e tal pouca formação de diésteres de ácido fosfórico são desconhecidas até esta data (tabela 1).

Tabela 1

A fosfatação de vários aminoálcoois em o-xileno em temperatura ambiente

Material de partida (aminoálcool)	53504	Grau de fosfatação
Aminoetanol (AE)	1,1 eq.	93 ± 2%
2-aminoetoxietanol (AEE)	1,1 eq.	87 ± 6%
Aminoexanol (AS)	1,1 eq.	80 ± 1%
Álcool 4-Aminobenzílico (ABA)	1,1 eq.	-90% ^(c)
Dietanolamina (DEA)	2,2 eq.	93%
N-(3-aminopropil)dietanolamina (APDEA)	2,2 eq.	92%
Tris(hidroximetil)aminoetano (TRIS)	3,2 eq.	86 ± 1%

- (a) Grau de fosfatação (DP) = quantidade percentual de grupos hidroxila fosfatados
- (b) A determinação de DP foi realizada com a ajuda de ¹H-RMN (D₂O)
- (c) O DP foi determinado por meios de HPLC.

- O acoplamento destes compostos contendo fósforo a anidridos contendo vinila - por exemplo de ácido maléico, ácido itacônico ou ácido citracônico é realizado, em particular, por meio de uma esterificação ou amidação. A presença de pelo menos uma função de NH, SH ou OH "livre" nestes compostos contendo fósforo correspondendo à fórmula (VII) (X = O, S, N) é requerida para este propósito.

- A reação dos anidridos dicarboxílicos de acordo com a fórmula (II) com os compostos contendo fósforo de acordo com a fórmula (III) é preferivelmente realizada em solução aquosa ou em uma mistura de água e um C₁-C₄-álcool ou água e acetona. O pH é preferivelmente mantido em < pH 7

durante a reação. Sob estas condições, nenhuma reação secundária, tal como, por exemplo, adição de Michael do grupo de NH na ligação dupla vinílica do anidrido de ácido, é observada.

- Dependendo da reatividade da função de NH, SR ou OH nestes compostos contendo fósforo, é possível empregar uma quantidade equimolar ou um excesso (pequeno) de anidrido de ácido. Em princípio, qualquer base ou álcali pode ser empregado para controle de pH. Entretanto, NaOH, KOH, amônia ou outras aminas são preferidas.

- As conversões altas no acoplamento dos compostos contendo fósforo para anidridos vinílicos são resumidas na tabela 2 para o exemplo da amidação de anidrido maléico (MAA) com aminoálcoois fosfatados.

Tabela 2

A amidação de MAA com vários aminoálcoois fosfatados em H₂O

Composição molar dos materiais de partida		Composição de Produto (rendimento)		
Aminoálcool fosfatado (1.0 eq.)	Teor de MAA	Amidas ^{(a)(b)} (total)	Amidas contendo fósforo ^(c)	Material de partida ^(d) (aminas)
Fosfato de aminoetanol	1,0 eq.	85 ± 1%	58-79%	15 ± 1%
Fosfato de aminoetanol	1,1-1,2 eq.	98 ± 1%	90-92%	-1%
Fosfato de (2-aminoetóxi)etanol	1,2 eq.	91 ± 5%	n.d.(c)	9 ± 5%
Fosfato de aminoexanol	2,0 eq.	93%	74%	7%
Fosfato de N-(3-aminopropil) dietanolamina	1,5 eq.	91%	n.d.(e)	9%
Difosfato de dietanolamina	1,0 eq.	82 ± 8%	50-83%	18 ± 8%
Difosfato de dietanolamina	2,0-2,5 eq.	95 ± 4%	90-96%	5 ± 4%

- (a) A determinação do teor total de MA-amida foi realizada por ¹H-RMN (D₂O).
- (b) O teor é composto de MA-amida contendo fósforo e MA-amida + aminoálcool.
- (c) Proporção da MA - amida contendo fósforo do teor total de MA-amida.
- (d) Proporção das aminas "livres": aminoálcoois fosfatados não revestidos + resíduos de aminoálcool.
- (e) n.d. = não determinável desde que não seja possível distinguir entre amida contendo fósforo e a amida de aminoálcool residual neste produto com a ajuda de ¹H-RMN.

- Em princípio, é da mesma forma possível distinguir entre maleamida contendo fósforo e maleamida de aminoálcool puro nos produtos (tabela 2). A relação entre as duas amidas é substancialmente refletida no grau

de fosfatação dos aminoálcoois, isto é, quanto mais alta a fosfatação do aminoálcool, maior é a proporção da maleamida contendo fósforo.

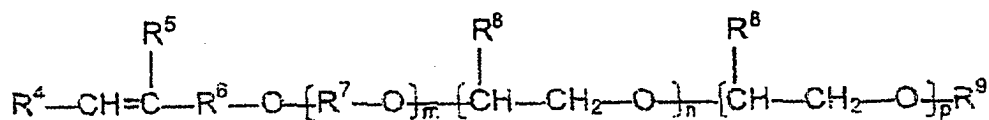
A preparação de maleimidas contendo fósforo da fórmula geral (Ib) pode ser realizada por desidratação das maleimidas com acetato de sódio anidro/anidrido acético ou trietilamina, as maleimidas correspondentes sendo obtidas com compostos de hidroxialquilenos N-substituídos. Sínteses correspondentes com aminas primárias e uma variedade de exigências estéricas foram anteriormente descritas [Wang "Synth. Commun." 20 (1990), 1607, ou Braish & Fox "Synlett" (1992), 979]. Entretanto, outros processos eficazes - por exemplo com o uso de sulfatos de alquil-/arilamônio correspondentes ou fosfatos da alquil-/arilaminas como catalisadores [EP 0 257 831, Kita & Kishino "Catalysis Surveys" 2 (1998), 187] ou com o uso de trocadores iônicos (US 4.812.579) - são da mesma forma conhecidos.

Além disso, estes derivados de maleimida podem da mesma forma ser produzidos sob condições muito moderadas se a maleimida for reagida anteriormente por uma reação de Diels-Alder com furano para produzir os assim chamados aduzidos de maleimida-furano. Desta maneira, é possível preparar a N-hidroxietilmaleimida de [CAS 1585-90-6] em forma cristalina muito pura, por exemplo, empregando-se aminoetanol (FR 2 031 538, WO 98/07 759, WO 01/68 601). Entretanto, outras N-hidroxialquil-/arilmaleimidas podem da mesma forma ser preparadas com a ajuda deste grupo protetor de furano (US 2004 014.933).

Depois disso, tais N-hidroxialquil-/arilmaleimidas podem ser reagidas analogamente aos processos conhecidos com ácido fosfórico ou seus anidridos para produzir fosfatos correspondentes (Houben-Weyl, volume E2 (1982), M. Regitz (editor), página 491 e seguintes) ou com ácido fosforoso ou seus anidridos para produzir os fosfitos (Houben-Weyl, volume EI (1982), M. Regitz (editor), página 313 e seguintes) e pode, desse modo, agir como monômeros contendo fósforo.

Visto que os monômeros contendo fósforo (A) têm uma funcionalidade predominantemente pobre em elétron, eles requerem co-monômeros ricos em elétron, em particular, como pares de polimerização.

De acordo com a presente invenção, co-monômeros empregados são macromonômeros (B) da fórmula geral (II), que têm estruturas de óxido de polialquileno:



(II)

onde

5 $\text{R}^4 = \text{H}$, radicais de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquila, preferivelmente radicais de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquila,

$\text{R}^5 = \text{H}$, CH_3 ,

$\text{R}^6 =$ radicais de alquileno radicais tendo 0 a 20 átomos de C, preferivelmente tendo 0 a 10 átomos de C

10 $\text{R}^7 =$ radicais de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquileno, preferivelmente radicais de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquileno,

$\text{R}^8 = \text{H}$, radicais de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquila, preferivelmente radicais de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquileno,

15 $\text{R}^9 = \text{H}$, radicais de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquila, preferivelmente radicais de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquileno, radicais de $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -arila, COR^3 , NO_2M , SO_3M , PO_3M_2 ,

$m =$ de 0 a 10, preferivelmente de 0 a 5,

$n =$ de 1 a 300, preferivelmente de 1 a 150,

$p =$ de 0 a 300, preferivelmente de 0 a 150,

20 e

R^3 e M tendo o significado anteriormente mencionado.

Os macromonômeros (B) são, em particular, éteres de vinila ou alila de óxidos de polialquileno, onde óxido de etileno, óxido de propileno e óxido de butileno devem ser considerados preferivelmente como unidades de óxido de alquileno. Aqui, os compostos de óxido de polialquileno correspondentes podem ser copolímeros aleatórios ou copolímeros em bloco.

Os macromonômeros semelhantes a poli(óxido de alquileno) (B) são substancialmente as cadeias laterais correspondentes nas misturas em-

pregadas de acordo com a invenção. O comprimento da cadeia lateral pode variar devido ao peso molecular do poli(óxido de alquilenos). Pesos moleculares (P_M) de 1000 a 2000 g/mol são preferidos. Dependendo da aplicação como se a mistura devesse ser empregada em forma mais forte como um

5 redutor de água ou como um retentor de consistência, os comprimentos de cadeia de poli(óxidos de alquilenos) podem da mesma forma ser aumentados substancialmente (por exemplo, $P_M \sim 10\,000$ g/mol) ou correspondentemente reduzidos (por exemplo, $P_M \sim 500$ g/mol). As propriedades requeridas podem da mesma forma ser ajustadas por mistura específica de macromônô-

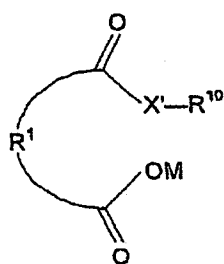
10 meros semelhantes a poli(óxido de alquilenos) (B) tendo massas molares diferentes.

No caso das misturas poliméricas de acordo com a invenção, a relação molar de monômero (A) contendo fósforo e macromônômero (B) pode ser variada dentro de limites amplos, porém mostrou ser particularmente

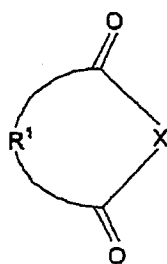
15 vantajoso para ajustar a relação de molar de monômero (A) para monômero (B) no copolímero para 2: 1 a 1: 2.

É pretendido mudar a densidade de carga na cadeia principal de polímero, é vantajoso que as misturas poliméricas com base no monômero contendo fósforo (A) e monômero (B) adicionalmente contenham blocos de

20 construção com base nos monômeros (C) de acordo com as fórmulas gerais (IIIa) e/ou (IIIb):



(IIIa)



(IIIb)

em que:

X' é O, S, NH, NR^{10} ,

R^{10} é H, radicais de C_1 - C_{20} -(hetero)alquila opcionalmente tendo

25 heteroátomos de O ou N, que são lineares ou ramificados e opcionalmente têm 1 a 10 grupos de OH e/ou NH_2 , e radicais de C_6 - C_{10} -arila

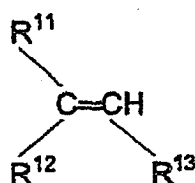
e

R^1 e M têm o significado anteriormente mencionado.

Aqui, em particular, N-(hetero)alquil- ou N-arilimidaz de acordo com fórmula (IIIb) são empregadas, da mesma forma sendo possível para os radicais de alquila ou radicais de heteroalquila (tendo heteroátomos de O ou N) terem grupos de OH ou NH_2 . De acordo com uma modalidade preferida, N-hidroxialquilmaleimidaz solúveis em água (por exemplo, hidroxietilmaleimida) são empregadas aqui.

É da mesma forma possível influenciar a densidade de carga que origina-se dos ânions contendo fósforo se as misturas poliméricas também contiverem monômeros (C) de acordo com a fórmula geral (IIIb) na forma de anidrido maléico ($X' = O$), com o resultado que o comportamento dispersante das misturas poliméricas é fortemente influenciado. De acordo com uma modalidade preferida, até 90 % de monômero (A) são substituídos por monômero (C) no copolímero com base em monômeros (A) e (B).

Em vez dos monômeros pobres em elétron (C), é da mesma forma possível empregar monômeros ricos em elétron (D) da fórmula geral (IV):



(IV)

em que

R^{11} é H, R^{10} , $(CH_2)_rOR^{10}$, $O(C=O)R^{10}$,
 R^{12} , R^{13} são H, radicais de C_1 - C_{20} -alquila, preferivelmente radicais de C_1 - C_{10} -alquila, ou radicais de C_6 - C_{10} -arila e
 r é de 0 a 10 e
 R^{10} tem o significado anteriormente mencionado.

A fim de variar a densidade da cadeia lateral no copolímero sem mudar a densidade de carga na cadeia principal de polímero, éteres de alquenila, ésteres ou álcoois são empregados aqui, éter de metil vinila e éter

de hidroxibutil vinila sendo preferivelmente empregados como éteres de alquenila, acetato de vinila como ésteres de alquenila e álcool de alila como álcoois de alquenila.

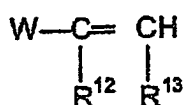
- De acordo com uma modalidade preferida, o monômero (D) é empregado em uma quantidade tal que até 90% em mol do monômero (B) são substituídos pelo monômero (D) no copolímero com base em monômeros (A) e (B).

- De acordo com uma outra variante de processo, até 90% em mol dos monômeros (A) e (B) podem ser substituídos pelos monômeros (C) e (D) no copolímero com base nos monômeros (A) e (B).

- Os copolímeros com base nos monômeros (A), (B) e opcionalmente (C) e (D) são distinguidos pelo fato de que eles têm uma composição muito uniforme com respeito à composição de monômero ao longo de sua cadeia principal, desde que eles sejam copolímeros virtualmente alternados. Entretanto, uma condição prévia, entretanto, é que apenas um monômero pobre em elétron (C) seja reagido com um monômero rico em elétron (D).

- Se, entretanto, misturas correspondentes de monômeros ricos em elétron e misturas de monômeros pobres em elétron são empregados, domínios alternados os quais podem muito fortemente influenciar as propriedades do copolímero como um superplasticizante podem ocorrer da mesma forma ao longo da cadeia principal.

- É, da mesma forma, possível dentro do escopo da presente invenção incorporar também co-monômeros (E) de acordo com a fórmula geral (V) no copolímero com base nos monômeros (A) e (B) e opcionalmente (C) e (D), que também co-monômeros adicionais (E) não devem ser considerados monômeros pobres em elétron nem ricos em elétron:



(V)

em que

W é CN, CO-R¹⁴,

R^{14} é H, OM, OR^{10} , NHR^{10} , $N(R^{10})_2$, SR^{10} e

R^{10} , R^{12} , R^{13} e M têm o significado anteriormente mencionado.

Os ácidos carboxílicos α,β -não saturados ($W = CO-R^{14}$; $R^{14} = OM$), tal como, por exemplo, ácido acrílico ou ácido metacrílico, e os derivados solúveis em água destes, tais como, por exemplo, acrilato de hidroxipropila ou metacrilato de hidroxietila, são particularmente preferivelmente empregados aqui. O copolímero com base nos monômeros (A), (B) e opcionalmente (C) e (D) preferivelmente contém o monômero (E) em uma quantidade de até 10 equivalentes em mol, com base na soma dos monômeros (A) e (B) e opcionalmente (C) e (D).

Com o uso de tais co-monômeros (E), a composição revezada dos copolímeros compreendendo os monômeros (A) e (B) e opcionalmente (C) e (D) pode ser perdido, que, entretanto, não necessita ser uma desvantagem.

Pelo contrário, foi constatado que o uso dos monômeros (E) pode melhorar substancialmente as conversões dos monômeros (A) e (B) e opcionalmente (C) e (D) (e conseqüentemente o polímero produz como um todo). Co-monômeros do tipo (E) modificam a cadeia lateral e densidade de carga dos copolímeros e muito particularmente, quando eles são empregados como superplasticizantes, podem combinar as propriedades de um re-
tentor de consistência e redutor de água em uma mistura polimérica.

A polimerização dos monômeros (A) contendo fósforo de acordo com a invenção com os co-monômeros (B) e opcionalmente (C), (D) e (E) é realizada em princípio por processos de iniciação de radical livre que são conhecidos pela pessoa versada na técnica na área de polimerização. A ge-
ração de radicais livres pode ser realizada

- (a) por decomposição térmica de iniciadores de azo ou peroxo adequados,
- (b) fotoquimicamente ou
- (d) por uso de um sistema de oxirredução.

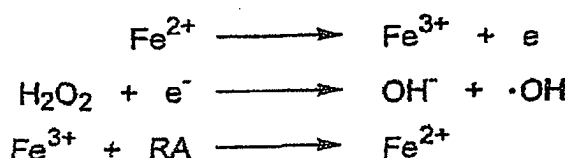
Iniciadores de azo solúveis em água, tal como, por exemplo, dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) [CAS 2997-92-4], dicloridra-

to de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] [CAS 27776-21-2] ou 4,4'-azobis[ácido 4-cianopentanóico] [CAS 2638-94-0], são preferivelmente empregados, sem haver qualquer reivindicação para conclusão. Estes iniciadores de azo são, da mesma forma, distinguidos nessas temperaturas mais altas ($T > 60^{\circ}\text{C}$) são requeridos para formação de radical livre. Polimerizações em temperatura ambiente requerem excitação fotoquímica para decomposição no caso de tais iniciadores de azo.

Entretanto, o uso de um sistema de redox que consiste em peróxido de hidrogênio, sulfato de ferro (II) e um agente redutor mostrou ser particularmente útil na iniciação de polimerizações de radical livre na faixa $T = 0 - 30^{\circ}\text{C}$ (figura 1). Dependendo do pH, produtos de Brüggemann mostraram ser agentes redutores úteis (RA) (por exemplo, Rongalite®: sal sódico de hidroximetilsulfonato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou Brüggolit®: 50 - 60 % de sal dissódico de ácido 2-hidróxi-2-sulfonatoacético, 30 - 35 % de sulfito de sódio, 10 - 15 % de sal dissódico de ácido 2-hidróxi-2-sulfonatoacético).

Figura 1:

Sistema iniciador: $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{agente redutor (RA)}$



Agente redutor (RA) = Brüggolit® pH 5,0 - 6,3

Em um sistema aquoso, as temperaturas de polimerização podem ser de -10°C a 100°C . No caso da produção de radical livre de oxirredução ou fotoquímica, as temperaturas são preferivelmente de 0°C a 30°C .

Dependendo da reatividade, os monômeros podem ser introduzidos completamente inicialmente antes do começo da polimerização ou medidos no curso da polimerização.

O solvente preferido para a polimerização é água. Entretanto, é da mesma forma possível empregar outros meios (solventes próticos ou a-próticos, fusões, líquidos supercríticos).

As misturas poliméricas propostas de acordo com a invenção são consideravelmente adequadas como superplasticizantes (redutores de

água) ou retentores de consistência para suspensões do aglutinante inorgânico com base em cimento, lima, gesso e anidrito, sendo empregadas em uma quantidade de de 0,01 a 10% em peso, em particular de 0,05 a 5% em peso, com base no peso do aglutinante inorgânico. Aqui, a mistura polimérica tem excelentes propriedades redutoras de água e concede fluidez constante ao concreto sobre um período relativamente longo.

Os seguintes exemplos são pretendidos ilustrar a invenção em maiores detalhes.

Exemplos

10 A) Processos gerais para a síntese de monômeros de anidrido maléico contendo fósforo

A.1) Fosfatação de álcoois de aminoalquila/arila como ácido fosfórico a 85 % de intensidade

1,0 mol do aminoálcool como uma solução de aproximadamente 20 % de intensidade em o-xileno é agitado com 1,1 mol de ácido fosfórico a 85 % de intensidade e aquecido sob nitrogênio até que a destilação azeotrópica da água ocorra. Quando a reação progride, o éster de ácido aminoalquil/aril fosfórico que é insolúvel em o-xileno se separa como um resíduo viscoso, com gosto de xarope. A reação é concluída quando a quantidade teórica de H_2O foi coletada por meios de um separador de água. O isolamento ou purificação do produto pode ser realizado por dois processos: A) Depois que o o-xileno foi decantado, o produto viscoso, com gosto de xarope pode ser convertido com $H_2O/EtOH$ em uma forma cristalina. B) Com adição de água, o produto com gosto de xarope pode ser dissolvido e pode ser separado do xileno por extração por agitação. Conversões (grau de fosfatação) e dados analíticos são resumidos na tabela 3.

Tabela 3

Fosfatação de vários aminoálcoois em o-xileno em ΔT (~ 140°C)
(tempo de reação: até a quantidade teórica de H₂O ser coletada)

material de partida (aminoálco- ol) produto fosfatado	rendimento ^(a)	¹ H-RMN (D ₂ O) deslocamento químico ^(b) [δ , ppm]
aminoetanol (AE) • AE fosfato (AEP)	7 $\pm$ 2% 93 $\pm$ 2%	3,70 (t) CH ₂ OH, 3,02 (t) CH ₂ NH ₂ (AE); 3,98 (q) CH ₂ O-P, 3,16 (t) CH ₂ NH ₂ (AEP)
(2-aminoetóxi)etanol (AEE) • AEE fosfato (AEEP)	13 $\pm$ 6% 87 $\pm$ 6%	3,51 (t) CH ₂ OH, 3,60 (t), 3,56 (t) CH ₂ OCH ₂ (AEE); 3,87 (sx) CH ₂ O-P, 3,07 (t) CH ₂ NH ₂ (AEEP)
Aminoexanol (AH) • AH fosfato (AHP)	19 $\pm$ 1% 80 $\pm$ 1%	3,51 (t) CH ₂ OH, 1,6-1,3 (m) CH ₂ (AH); 3,78 (q) CH ₂ O-P, 2,91 (t) CH ₂ NH ₂ (AHP)
Dietanolamina (DEA) • DEA difosfato (DEA-P ₂)	7 $\pm$ 2% 93 $\pm$ 2%	3,70 (t) CH ₂ OH, 3,10 (t), CH ₂ NH ₂ (DEA); 4,01 (q) CH ₂ O-P, 3,23 (t) CH ₂ NH ₂ (DEA- P ₂)
TRIS ^(c) [CAS 77-86-1] • TRIS trifosfato (TRIS-P ₃)	14 $\pm$ 1% 86 $\pm$ 1%	3,69, 3,64, 3,58 (s) CH ₂ OH (TRIS); 4,02 (t, 66%), 3,97 (dd, 28%), 3,91(dd, 6%) CH ₂ O-P

- (a) O rendimento corresponde ao grau de fosfatação (DP) e foi determi-
5 nado com a ajuda de ¹H-RMN (D₂O). O aminoálcool residual não foi
separado do produto fosfatado.
- (b) A fosfatação dos grupos OH mostra uma troca de campo profundo
típica do sinal de próton CH₂O-P comparado com o CH₂OH de sinal
do grupo hidroxila livre de cerca de 0,3 $\pm$ 0,03 ppm. Devido aos aco-
10 plamentos de PH de longo alcance, o CH₂O-P de sinal é adicional-
mente dividido.
- (c) TRIS = tris(hidroximetil)aminometano.

*A.2) Formação de fosfonato de ácidos carboxílicos e derivados
de ácido carboxílico com radicais de aminoalquila/arila*

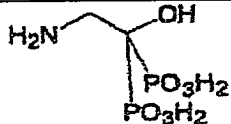
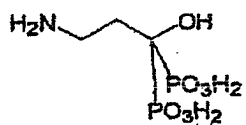
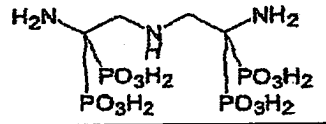
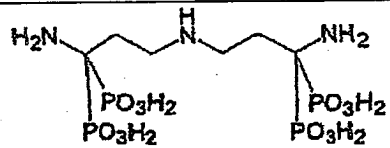
- 15 A formação de fosfonato de ácidos carboxílicos ou nitrilas é obti-
da em temperaturas altas (140 a 150°C) com ácido fosforoso puro ou com a
ajuda de haletos de fósforo (POCl₃, PCl₃, PBr₃) ou gás de HCl. Processos de
preparação correspondentes são conhecidos (por exemplo, US 4.239.695,
US 4.100.167, US 3.799.758, US 3.400.149, DE 21 30 794). Tabela 4 alista

exemplos de produtos de fosfonato industrialmente muito particularmente interessantes que ainda têm um grupo amino livre.

Tabela 4

Formação de fosfonato com o uso dos compostos de partida

5 contendo amino industrialmente mais pertinentes

Material de partida	produto e fórmula de aminas contendo fosfonato	
glicina	1-hidróxi-2-aminoetano 1,1-difosfonato	
β-alanina	1-hidróxi-3-aminopropano 1,1-difosfonato	
iminodiacetonitrila	2,2'-iminobis(1-aminoetano- 1-1'-difosfonato)	
iminodipropionitrila	3,3'-iminobis(1- aminopropano-1,1'- difosfonato)	

A.3) *Amidação de anidrido maléico (MAA) com compostos de aminoalquila/arila contendo fósforo*

1 mol de um éster de ácido aminoalquil/aril fosfórico dissolvido em 300 ml de água é ajustado em pH 5,5 com NaOH, e 1,0 - 2,5 mols de anidrido maléico (MAA), dissolvido em 300 ml de acetona seca, são adicionados com agitação. A taxa da adição de MAA é escolhida de forma que o pH da solução de reação permaneça em 5,5 - 6,5 e a temperatura de reação a 25°C. O pH é regulado com uma solução de NaOH. Depois da adição de MAA, a agitação é realizada durante um adicional de 2 horas em temperatura ambiente ou - dependendo da reatividade e necessidade estérica da amina - em uma temperatura mais alta. Depois do fim da reação, a acetona é eliminada sob pressão reduzida e a solução é filtrada. A solução de monômero aquosa agora presente pode ser empregada diretamente para a copolimerização.

20 Exemplos destes novos monômeros de MAA contendo fósforo, seus rendimentos e dados de ¹H-RMN são resumidos na tabela 5.

Tabela 5

Rendimento e análise estrutural dos derivados de MAA contendo fósforo depois da amidação de MAA com vários álcoois de aminoalquila/arila fosfatados

Teor de MAA	Derivado de MAA de amina contendo fósforo (1.0 eq.)	Rendimento de MAA-amida ^(a)	¹ H-RMN (D ₂ O) de deslocamentos ^(b) químicos de MAA-amida [6, ppm]
1,2 eq.	Fosfato de Aminoetanol (AE-P)	98 ± 1%	6,24 (d), 5,88 (d), 2H, CH=CH; 3,82 (q), 2H, CH ₂ O-P; 3,37 (t), 2H, CH ₂ NH(C=O)
1,2 eq.	Fosfato de (aminoetóxi)etanol (AEE-P)	91 ± 4 %	6,20 (d), 5,81 (d), 2H, CH=CH; 3,83 (q), 2H, CH ₂ O-P; 3,58 (t), 3,53 (t), 4H, CH ₂ OCH ₂ ; 3,29 (t), 2H, CH ₂ N(CO)
2,0 eq.	Fosfato de Aminoexanol (ASP)	93 %	6,23 (d), 5,83 (d), 2H, CH=CH; 3,73 (q), 2H, CH ₂ O-P; 3,11 (t), 2H, CH ₂ NH(C=O); 1,6-1,2 (m), 8H, CH ₂
1,2 eq.	Fosfato de álcool aminobenzílico (ABA-P)	n.d.	6,26 (d), 5,92 (d), 2H, CH=CH; 4,70 (d), 2H, CH ₂ O-P; 7,3-6,9 (m), 4H, fenil
2,0 eq.	Difosfato de dietanolamina (DEA-P2)	95 ± 4 %	6,36 (d), 6,05 (d), 2H, CH=CH; 3,85 (m), 4H, CH ₂ O-P; 3,57 (t), 4H, CH ₂ NH(C=O)

- 5 (a) O rendimento corresponde ao teor de MAA amidado em comparação com amina não convertida e foi determinado com a ajuda de ¹H-RMN (D₂O).
- (b) A amidação de MAA produz uma divisão típica dos prótons vinílicos de MAA (5,96 (s), 2H, CH=CH). Além disso, uma troca de campo profundo típica do sinal de próton CH₂N(C=O) em comparação com o sinal CH₂NH de um grupo de amino livre de cerca de 0,27 ± 0,07 ppm é obtida.
- 10

B.1) Processo Geral para a co-polimerização com base nos monômeros de MAA contendo fósforo, éteres de alquenila contendo poli(óxido de alquilenos) e co-monômeros adicionais

- Em um reator de paredes duplas com termostato, 1,0 mol de uma solução aquosa tão concentrada quanto possível de éter de poli(etileno glicol) de viniloxibutílica (VOBPEG, por exemplo M_w = 500 g/mol) é inicialmente tirado e misturado com 1,0 - 1,7 mol de uma solução de 25 % de intensidade de derivado de MAA contendo fósforo (por exemplo, MAA-AEP) em pH > 5 com agitação. Quantidades catalíticas de FeSO₄ · 7H₂O (0,05 - 0,5 mmol) e uma solução de peróxido de hidrogênio de 30 % de intensidade (30 - 100 mmols) são adicionadas sob nitrogênio a 15°C. A polimerização é realizada
- 15
- 20

em pH > 5 por adição uniforme de uma solução de 3 - 10 % de intensidade do agente de redução Brüggolit® (pH 5,0 - 6,3, de Bruggemann). O teor de peróxido é monitorado e a polimerização é concluída quando o peróxido de hidrogênio foi completamente consumido pelo Brüggolit® (esquema 5). A
 5 composição e massa molar deste copolímero 1 (AEP-5) são mostradas na tabela 6.

A co-polimerização pode ser variada e estendida na base dos seguintes exemplos:

(1) Os éteres de alquilenos contendo poli(alquilenos glicol) podem ter comprimentos de cadeia diferentes (por exemplo VOBPEG: 500, 1100, 2000 ou 5800 g/mol) ou podem ser misturas de comprimento de cadeia diferentes.
 10

Exemplos: Polímero 1, 2, 3, 4, 5, 10

(2) É possível empregar outros monômeros de MAA contendo fósforo, como descrito, por exemplo, nas tabelas 4 e 5.
 15

Exemplos: Polímero 1, 12, 14, 16, 17

(3) Uma variedade de combinações de pontos (1) e (2) são possíveis.

Exemplos: Polímero 13, 15, 18, 19, 20

(4) Os éteres de alquilenos contendo poli(alquilenos glicol) podem ser substituídos por um grau de 0-100 % em mol por éteres de alquilenos de peso molecular baixo (por exemplo, éter n-hidroxibutil monovinílico HBVE) e ésteres (por exemplo, acetato de vinila).
 20

Exemplos: Polímero 21, 22, 23, 24, 25, 26

(5) Os monômeros de MAA contendo fósforo podem ser substituídos por um grau de 0-100% em mol por MAA e outros derivados de MAA (por exemplo, N-hidroxietilmaleimida MAI-HE).
 25

Exemplos: Polímero 27, 28, 29, 30

(6) Os pontos (4) e (5) podem ser igualmente combinados.

Exemplos: Polímero 31, 32,
 30

(7) É possível empregar 0-100 mol eq. de outros co-monômeros que podem ser igualmente neutralmente carregados, tal como, por

exemplo, ésteres de hidroxialquila α,β insaturados, tal como acrilato de hidroxipropila (HPA) ou metacrilato de hidroxietila (HEMA), e de uma natureza iônica (aniônica: por exemplo, ácido acrílico, ou catiônico: por exemplo, compostos de amônio quaternários contendo vinila.

5 Exemplos: Polímero 6, 7, 8, 9, 11

(8) Os Pontos (3) e (6) podem, é claro, da mesma forma ser combinados com o ponto (7). A composição e massas molares dos copolímeros contendo fósforo mencionados são resumidos nas tabelas 6 e 7.

10 Para enfatizar a importância essencial dos grupos contendo fósforo aniônicos nos polímeros com respeito ao seu uso como superplastizantes contendo cimento, copolímeros de N-hidroxietilmaleamida (MAA-AE) e VOBPEG, que têm exclusivamente cargas de carboxilato na cadeia principal de polímero, foram sintetizados. cf. exemplos:

Polímero 33, 34

Tabela 6

Síntese de copolímeros virtualmente alternados pela polimerização de quantidades virtualmente equimolares de monômeros de MAA contendo fósforo e éteres de vinila contendo PEG e a síntese de polímeros contendo fósforo pela co-polimerização de derivados de MAA contendo fósforo e éteres de vinila contendo PEG com éteres solúveis em água dos ácidos carboxílicos α, β insaturados

Nº	Monômeros de MAA contendo P (1,2 eq.)	VOBPEG ^(a) (1,0 eq.)		Co-monômero (eq.)		Dados de GPC	
		P _M (g/mol)	P _M (g/mol)	Relação		P _M (g/mol)	P _M (g/mol)
1	MAA-AE-p ^(b)	500	-		-	11.690	1,25
2	"	1100	-		-	22.900	1,13
3	"	2000	-		-	27.000	1,45
4	"	2000	500		-	25.800	1,12
5	"	2000	500		-	24.400	1,61
6	"	2000	-	1:2	HPA ^(g)	24.900	1,30
7	"	2000	-	2:1	HPA	40.200	1,65
8	"	2000	-		HPA	24.900	1,88
9	"	2000	-		HEMA ^(h)	28.700	1,93
10	"	5800	-		-	26.300	1,32
11	"	5800	-		HPA	82.000	2,24
12	MAA-AEE-p ^(c)	500	-		-	16.200	1,25
13a	"	2000	-		-	20.900	1,50
13b	"	2000	-		-	23.050	1,21
14	MAA-AH-p ^(d)	500	-		-	20.900	1,46
15	"	2000	-		-	32.100	1,63
16	MAA-ABA-p2 ^(f)	500	-		-	26.200	1,64
17	MAA-DEA-P2 ^(f)	500	-		-	13.400	1,32
18	"	1100	-		-	8.050	1,19
19	"	2000	-		-	13.400	1,32
20	"	5800	-		-	25.900	1,27

- (a) VOBPEG = viniloxibutilpoli(etileno) glicol
- (b) MAA-AE-P = N-(aminoetilfosfato)maleamida
- (c) MAA-AEE-P = N-(2-aminoetoxietilfosfato)maleamida
- (d) MAA-AH-P = N-(aminoexilfosfato)maleamida
- 5 (e) MAA-ABA-P = N-(fosfato de álcool aminobenzílico)maleamida
- (f) MAA-DEA-P2 = N-(difosfato de dietanolamina)maleamida
- (g) HPA = acrilato de hidroxipropila
- (h) HEMA = metacrilato de hidroxietila

Tabela 7

Síntese de copolímeros contendo fósforo virtualmente alternados pela polimerização de misturas de derivados de MAA e éteres de vinila que contêm monômeros de MAA contendo fósforo e éteres de vinila contendo PEG

Nº	Monômeros de MAA contendo P Co-monômeros de MAA Relação (1,2 eq.)	VOBPEG ^(a) Éter de Vinila relação P _M (g/mol) (1,2 eq.)	Dados de GPC
21	MAA-AE-p ^(b)	2000 HBVE ^(c)	20.700 1,64
22	"	2000 HBVE	22.100 1,19
23	"	5800 HBVE	24.200 1,58
24	"	5800 HBVE	29.100 1,50
25	MAA-DEA-P2 ^(d)	5800 HBVE	25.056 1,37
26	MAA-AE-P	2000 TEGVE ^(e)	21.300 1,21
27	MAA-AE-P	2000 -	33.800 1,62
28	"	2000 -	29.500 1,46
29	MAA-AE-P MAI-HE ^(f)	2000 -	50.000 2,06
30	"	2000 -	60.600 2,28
31	MAA-AE-P MAI-HE	2000 HBVE 1:1	35.200 2,03
32	"	5800 HBVE 1:1	46.00 1,61
33	-	500 -	11.500 1,98
34	MAA-AE	2000 -	29.100 1,71

- (a) VOBPEG = éter de viniloxibutylpoli(etileno glicol)
- (b) MAA-AE-P = N-(fosfato de aminoetila)maleamida
- (c) HBVE = éter de vinila de hidroxibutila
- (d) MAA-DEA-P2 = N-(difosfato de dietanolamina)maleamida
- 5 (e) TEGVE = éter de vinila de metil trietileno glicol
- (f) MAI-HE = N-hidroxietilmaleimida
- (g) MAA-AE = N-aminoetilmaleamida

C) O uso dos polímeros contendo fósforo como redutores de água (superplasticizantes)

- 10 *Determinação de força de redução de água, retenção de fluidez e intensidades compressivas em mistura de argamassa*

Os testes foram realizados de acordo com padrões de concreto DIN EN 206-1, DIN EN 12350-2 e DIN EN 12350-5. O cimento empregado foi um CEM I 42,5 R (Karlstadt). Os agregados para misturas de concreto e

- 15 argamassa são mostrados na tabela 8.

Seqüência de mistura para mistura de argamassa:

- 600 g de pó de cimento são homogeneizados na forma seca e introduzidos em um misturador de RILEM. Depois disso, a quantidade de água requerida para um valor de W/C é adicionada e a mistura é realizada
- 20 durante 30 segundos em 140 rpm (velocidade I). A mistura de areia é, em seguida, adicionada com a ajuda de um funil com o misturador funcionando, e a mistura é realizada durante um adicional de 30 segundos a 140 rpm (velocidade I). Depois de uma pausa de 1,5 minuto na mistura e depois que as extremidades do misturador foram limpas, uma quantidade correspondente
- 25 de superplasticizante é adicionada. A mistura é realizada durante mais 60 segundos em 285 rpm (velocidade II) e a consistência é, em seguida, determinada extraíndo-se 10 vezes em um índice de consistência com um cone Hägermann

Seqüência de mistura para mistura de concreto:

- 30 Um misturador de 30 l é empregado para as misturas de concreto. 4,8 kg de cimento e a quantidade correspondente de agregados são pré-misturados na forma seca durante 10 segundos. Depois disso, 300 ml da

- água especificada são adicionados, seguido após um adicional de 2 minutos de mistura pela quantidade de água residual requerida para o valor de W/C empregado. Depois de mais 60 segundos, o superplasticizante dissolvido (0,2 % em peso de sólido/cimento) é adicionado à mistura de concreto e o
- 5 processo de mistura é terminado depois de 60 segundos com a determinação da consistência.

Tabela 8

Formulação da mistura de concreto e argamassa para testes de concreto e argamassa

	Teste de argamassa		Teste de Concreto	
Composição	valor ^(a) de S/C 2,2	= Peso (g)	valor ^(a) de S/C 0,48	= Peso [kg/m ³]
	Areia de Quartzo	178,2	Areia de Quartzo	33%
	30	415,8	0/0,5	5,2
Agregados		-	Areia de Quartzo	% 60,9
	Areia Padrão		0/1,0	19,4 95,2
	%		Standard areia	% 738,6
	0/0,25		4/0	32,4 366,6
	70%		Areia 4/8	% 602,8
			Areia 8/16	60,9
			Limestone	
			flúor	
Cimento	CEM I 42,5R ^(c)	270,0	CEM I 42,5R ^(c)	320,0
Superplasticizante	(20% Intensidade da solução)	2,7	(20% Intensidade da solução)	3,2
Água		(e)		e

- 10 (a) valor de S/C = valor de areia/cimento = Σ areia [g] ÷ cimento [g]
- (b) valor de S/G = valor de areia/areia-cascalho = Σ areia [g] ÷ (Σ areia [g] + Σ cascalho [g])
- (c) Origem de cimento: Karlstadt (Alemanha)
- (d) 0,2 % em massa de sólido, com base em cimento,
- 15 (e) A quantidade requerida de água é dependente do valor^(f) de W/C fixo correspondente ao superplasticizante empregado (tabela 9 e 10).
- Valor de W/C = valor de água/cimento = Σ água [g] ÷ cimento [g]

Tabela 9

Resultados de teste de argamassa e intensidades compressivas, ordenados de acordo com,

a) a melhor força de redução de água (valor de W/C) e

b) a retenção de fluidez como uma função de tempo (dispersão 0 e 90 minutos), isto é, a consistência até onde possível inalterada depois de 90 minutos.

Polímero Nº	Dose ^(a)	Valor de W/C ^(b)	Consistência ^(c) [cm]				Densidade de concreto fresco	Teor de poro de ar	Intensidade compressiva [N/mm ²]		
			0'	30'	60'	90'			1d	7d	28d
Água	-	0,57	24,7	23,4	23,0	22,5	2,162	1,5%	20,3	42,8	45,8
33	0,25	0,49	22,4	-	-	-	2,230	3,0%	n,d,	-	-
34	0,25	0,49	21,6	-	-	-	2,221	3,2%	n,d,	-	-
Redutor de água (superplastificante)											
Glênio 51	0,2	0,395	24,3	21,3	21,1	20,9	2,266	3,1%	39,7	62,3	65,6
3	0,2	0,34	25,3	21,9	18,1	-	2,280	4,5%	46,9	69,0	72,2
2	0,2	0,347	24,5	25,0	23,0	21,7	2,256	5,2%	34,6	71,3	72,7
13a	0,2	0,355	24,7	19,8	-	-	2,254	4,6%	45,9	67,2	69,2
6	0,2	0,355	24,5	21,4	-	-	2,240	4,9%	45,4	63,3	70,3
24	0,2	0,357	24,4	18,3	-	-	2,218	5,6%	44,6	63,9	68,1
13b	0,2	0,362	24,3	19,5	-	-	2,252	4,6%	44,7	65,3	68,2
27	0,2	0,375	24,9	21,0	-	-	2,245	4,2%	41,7	62,4	69,3
12	0,2	0,375	24,5	20,5	-	-	2,237	2,7%	35,5	59,9	65,1
1	0,2	0,384	24,3	19,1	-	-	2,243	4,0%	33,5	58,3	63,0
5	0,2	0,385	24,8	20,2	-	-	2,224	3,5%	n,d,	-	-
22	0,2	0,385	24,1	21,6	-	-	2,219	3,9%	n,d,	-	-
9	0,2	0,385	23,9	19,8	-	-	2,229	4,3%	40,5	61,5	64,5
17	0,2	0,39	24,7	21,7	-	-	2,237	4,2%	12,4	51,4	55,6
10	0,2	0,39	23,9	19,2	-	-	2,232	3,8%	40,1	59,5	64,0
4	0,2	0,392	24,1	19,2	-	-	2,235	4,2%	31,2	54,9	59,4
28	0,2	0,41	25,1	22,7	-	-	2,269	2,3%	33,2	61,5	67,6
18	0,2	0,416	24,2	22,1	-	-	2,229	3,6%	34,3	57,8	62,3
29	0,2	0,42	24,5	22,1	-	-	2,244	3,6%	n,d,	-	-
23	0,2	0,42	24,6	20,7	-	-	2,236	3,0%	34,7	56,4	59,3
26	0,2	0,422	24,6	21,2	-	-	2,224	3,2%	32,1	61,9	69,7
21	0,2	0,425	24,5	23,5	22,7	-	2,215	4,0%	n,d,	-	-
19	0,2	0,44	23,9	22,6	-	-	2,237	2,7%	31,3	55,9	58,7
25	0,2	0,46	24,0	22,1	-	-	2,224	2,4%	29,3	54,8	58,9
20	0,2	0,49	24,5	23,8	-	-	2,208	5,3%	25,8	51,1	55,6
30	0,2	0,49	21,1	-	-	-	2,252	3,6%	n,d,	-	-

Polímero Nº	Dose ^(a)	Valor de W/C ^(b)	Consistência ^(c) [cm]				Densidade de concreto fresco	Teor de poro de ar	Intensidade compressiva [N/mm ²]		
			0'	30'	60'	90'			1d	7d	28d
Água	-	0,57	24,7	23,4	23,0	22,5	2,162	1,5%	20,3	42,8	45,8
33	0,25	0,49	22,4	-	-	-	2,230	3,0%	n,d,	-	-
34	0,25	0,49	21,6	-	-	-	2,221	3,2%	n,d,	-	-
retentor de consistência											
Glênio 27	0,24	0,50	24,1	23,2	23,1	23,2	2,201	2,3%	22,9	50,6	56,6
8	0,2	0,43	22,7	26,3	28,2	28,0	2,185	4,3%	31,1	54,3	56,0
32	0,2	0,432	24,1	25,7	25,1	24,7	2,208	3,9%	31,3	54,0	55,2
7 ^(d)	0,2	0,395	23,9	24,3	24,3	23,7	2,221	4,3%	36,9	58,3	59,9
31	0,2	0,431	24,1	25,4	24,1	23,5	2,231	2,6%	30,3	57,0	64,7
7 ^(e)	0,2	0,438	24,8	25,1	23,7	22,9	2,220	3,3%	31,2	55,3	62,7
	0,25	0,415	24,7	25,5	24,8	23,6	2,226	3,1%	34,9	56,7	59,0
14	0,2	0,427	24,2	24,9	23,5	22,4	2,245	3,9%	n,d	-	-

(a) Dos. = dose [% em massa de polímero, com base em cimento]

(b) valor de W/C = valor de água/cimento: indica a quantidade de água requerida para produzir uma argamassa fluível em uma quantidade constante de cimento.

(c) Consistência, determinada depois de 0, 30, 60 e 90 minutos.

(d) Amostra purificada: ultrafiltração empregando uma membrana de 10 kDa

(e) Amostra não filtrada: em um teor de sólidos de 100%, cerca de 79% de produto polimérico e 21% de componentes de peso molecular baixo < 5000 g/mol, tal como, por exemplo, monômeros residuais, sais, etc. está presente depois da polimerização.

Tabela 10

Testes de concreto (força de redução de água, retenção de consistência e intensidades compressivas):

(a) ordenados de acordo com a melhor força de redução de água (valor de W/C) e

(b) a retenção de fluidez como uma função de tempo (retenção de consistência)

Polímero Nº	Dose ^(a)	Valor de W/C	Consistência ^(c) [cm]					Densidade de concreto fresco	Teor de poro de ar	Intensidade compressiva [N/mm ²]		
			0'	10'	40'	60'	90'			1d	7d	28d
Água	-	0,63	59,0	60,5	57,5	57,5	55,0	2,389	2,4%	15,4	36,5	42,9
Redutor de água												
Glênio 51	0,2	0,49	59,5	60,5	57,5	56,0	51,0	2,477	1,8%	33,0	55,5	65,3
3	0,2	0,42	55,0	47,5	36,5	-	-	2,462	3,0%	42,4	63,8	70,0
2	0,2	0,44	50,0	42,5	36,5	-	-	2,440	2,4%	36,4	60,3	69,4
24	0,2	0,44	56,5	46,0	36,5	-	-	2,432	2,1%	35,2	57,5	64,0
13a	0,2	0,45	57,5	52,0	45,0	42,0	-	2,442	2,1%	38,2	58,1	66,5
13b	0,2	0,46	60,0	54,0	47,5	42,0	-	2,429	1,7%	36,0	59,8	66,8
6	0,2	0,46	60,5	58,0	57,0	55,5	52,5	2,429	1,5%	31,6	58,9	68,1
5	0,2	0,47	58,0	48,5	40,5	40,0	-	2,459	2,5%	31,9	56,3	62,9
27	0,2	0,47	58,0	56,0	50,5	47,0	41,5	2,421	1,8%	31,1	54,5	62,7
10	0,2	0,48	58,0	50,0	43,0	41,0	-	2,428	1,8%	31,4	53,0	60,5
22	0,2	0,48	61,0	52,0	41,0	-	-	2,454	2,6%	28,8	54,0	62,7
1	0,2	0,49	63,0	56,5	49,5	47,5	43,0	2,425	1,6%	26,6	51,9	60,1
4	0,2	0,49	58,5	51,0	46,0	45,0	42,5	2,412	2,4%	25,1	52,0	60,9
17	0,2	0,49	57,0	54,5	49,0	47,5	46,0	2,408	1,9%	26,1	56,3	62,0
18	0,2	0,50	58,0	53,5	48,0	48,0	45,5	2,423	1,7%	25,6	51,0	58,5
9	0,2	0,50	62,5	60,0	55,0	51,5	49,0	2,428	1,3%	29,3	54,6	60,8
21	0,2	0,51	57,5	53,0	48,0	46,0	-	2,439	2,2%	23,0	48,9	54,2
23	0,2	0,51	62,0	53,5	48,0	46,0	41,5	2,425	1,7%	24,8	47,9	55,6
26	0,2	0,51	61,5	56,0	50,5	47,5	44,0	2,415	2,0%	21,7	50,0	55,3
31	0,2	0,51	56,5	57,0	53,0	49,0	45,0	2,421	1,8%	21,6	46,7	54,2
7 ^(b)	0,2	0,52	61,0	60,0	59,0	54,5	50,5	2,384	1,9%	21,0	45,2	52,0
14	0,2	0,52	59,5	58,0	54,5	52,0	49,0	2,455	2,0%	21,1	47,3	55,7
29	0,2	0,53	59,0	56,0	54,0	54,0	51,5	2,440	2,1%	21,3	47,2	57,4
11	0,2	0,54	60,5	59,0	56,0	48,0	45,5	2,387	1,6%	19,2	41,7	51,2

Continuação

Polímero Nº	Dose ^(a)	Valor de W/C	Consistência ^(c) [cm]					Densidade de concreto fresco	Teor de poro de ar	Intensidade compressiva [N/mm ²]			
			0'	10'	40'	60'	90'			1d	7d	28d	
Água	-	0,63	59,0	60,5	57,5	57,5	55,0	2,389	2,4%	15,4	36,5	42,9	
Redutor de água													
Glênio 27	0,24	0,56	58,5	62,0	61,5	62,0	59,5	2,434	0,9%	19,7	46,0	54,8	
8	0,2	0,53	61,0	62,5	64,5	64,0	62,0	2,434	1,4%	22,4	50,9	60,1	
32	0,2	0,53	60,0	63,0	62,0	60,5	58,0	2,394	1,5%	22,7	48,1	55,7	
7 ^(c)	0,2	0,49	59,5	60,0	62,0	60,0	56,0	2,413	1,6%	28,2	53,3	63,7	
28	0,2	0,52	58,0	57,5	60,0	59,0	54,0	2,416	1,7%	24,4	52,1	59,2	
19	0,2	0,53	59,0	57,0	55,5	55,5	54,0	2,413	1,2%	23,8	50,4	59,1	
30	0,2	0,59	58,5	57,0	56,0	55,0	53,5	2,410	2,3%	13,8	40,5	47,9	
20	0,2	0,57	61,5	59,5	58,5	57,0	55,5	2,397	1,3%	19,1	44,3	49,3	

(a) Dos. = dose [% em massa de polímero, com base em cimento]

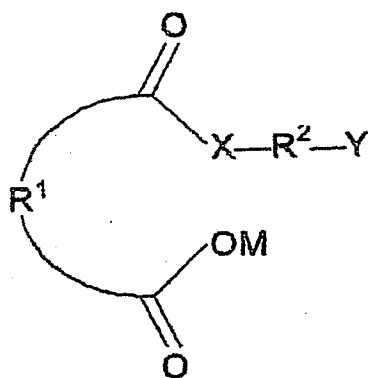
(b) Consistência, determinada depois de 0, 10, 40, 60 e 90 minutos.

(c) Amostra purificada: ultrafiltração empregando uma membrana de 10 kDa

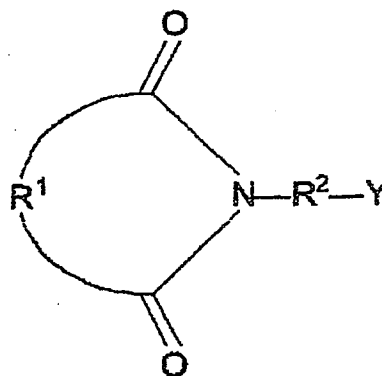
5 (d) Amostra não filtrada: em um teor de sólidos de 100%, cerca de 79% de produto polimérico e 21% de componentes de peso molecular baixo < 5000 g/mol, tal como, por exemplo, monômeros residuais, sais, etc., está presente depois da polimerização.

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero com base em monômeros contendo fósforo (A) de derivados de ácido dicarboxílico não saturados das fórmulas gerais (Ia) e/ou (Ib)



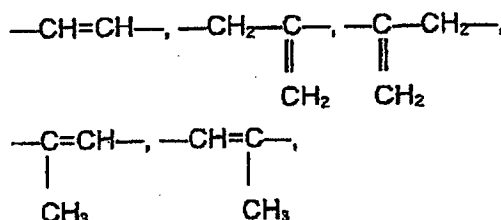
(Ia)



(Ib)

5 onde

$R^1 =$



$X = O, S, NH, N-R^2-Y,$

$R^2 =$ radicas de C_1-C_{20} -(hetero)alquilenos opcionalmente tendo heteroátomos de O ou N, que são lineares ou ramificados e opcionalmente da mesma forma tendo 1 a 10 substituintes selecionados a partir do grupo consistindo em OH, OPO_3M_2 , $OPHO_2M$, NH_2 , $NH-CH_2PO_3M_2$, $N(CH_2-PO_3M_2)_2$, CZ $(PO_3M_2)_2$, e radicais de C_6-C_{10} -arileno

$Y = -N(CH_2-PO_3M_2)_2, -CZ(PO_3M_2)_2, -OPHO_2M, OPO_3M_2,$

$Z = H, Hal, OH, NH_2,$

15

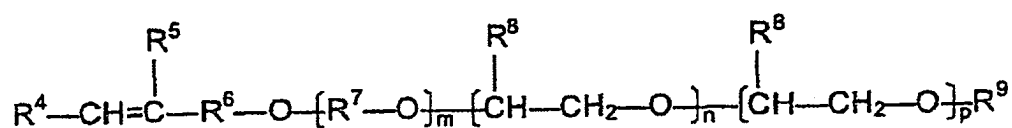
$Hal = F, Cl, Br, I,$

$M = H, Na, K, NH_4, N(R^3)_4,$

$R^3 =$ radicais de C_1-C_{12} -alquila, e radicais de C_6-C_{10} -arila,

e

macromonômeros (B) da fórmula geral (II)



(II)

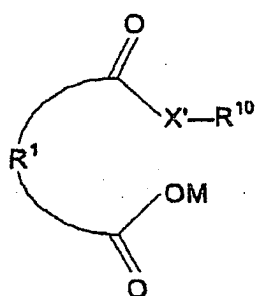
onde

 $R^4 = H$, radicais de C_1-C_{20} -alquila, $R^5 = H, CH_3$, $R^6 =$ radicais de alquilenos tendo 0 a 20 átomos de C,5 $R^7 =$ radicais de C_1-C_{20} -alquilenos, $R^8 = H$, radicais de C_1-C_{20} -alquila, $R^9 = H$, radicais de C_1-C_{20} -alquila, radicais de C_6-C_{10} -arila, COR^3 , NO_2M , SO_3M , PO_3M_2 , $m = 0$ a 10 ,10 $n = 1$ a 300 , $p = 0$ a 300 ,

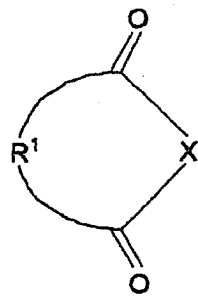
e

 R^3 e M tendo o significado anteriormente mencionado.

2. Copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os copolímeros com base nos monômeros (A) e (B) da mesma forma contêm blocos de construção com base nos monômeros (C) de acordo com as fórmulas gerais (IIIa) e (IIIb)



(IIIa)



(IIIb)

em que

 X' é O, S, NH, NR^{10} ,

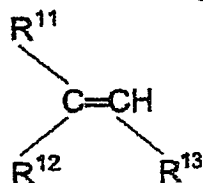
20 R^{10} é H, radicais de C_1-C_{20} -(hetero)alquila opcionalmente tendo heteroátomos de O ou N, que são lineares ou ramificados e opcionalmente

têm 1 a 10 OH e/ou grupos de NH_2 , e radicais de $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -arila

e

R^1 e M têm o significado anteriormente mencionado.

3. Copolímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracteri-
- 5 zado pelo fato de que os copolímeros com base nos monômeros (A) e (B) e
opcionalmente (C) da mesma forma contêm blocos de construção com base
nos monômeros (D) de acordo com a fórmula geral (IV)



(IV)

em que

R^{11} é H, R^{10} , $(\text{CH}_2)_r\text{OR}^{10}$, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^{10}$,

10

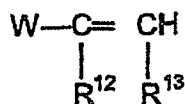
R^{12} , R^{13} são H, radicais de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquila ou radicais de $\text{C}_6\text{-C}_{10}$

arila e

r é de 0 a 10 e

R^{10} tem o significado anteriormente mencionado.

4. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1
- 15 a 3, caracterizado pelo fato de que os copolímeros com base nos monôme-
ros (A) e (B) e opcionalmente (C) e (D) da mesma forma contêm blocos de
construção com base nos monômeros (E) de acordo com a fórmula geral (V)



(V)

em que

W é CN, CO-R^{14} ,

20

R^{14} é H, OM, OR^{10} , NHR^{10} , $\text{N}(\text{R}^{10})_2$, SR^{10} , e

R^{10} , R^{12} , R^{13} e M têm o significado anteriormente mencionado.

5. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1
- a 4, caracterizado pelo fato de que a relação molar do monômero (A) para o

monômero (B) no copolímero é de 2: 1 a 1: 2.

6. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que, no copolímero com base nos monômeros (A) e (B), até 90% em mol do monômero (A) são substituídos pelo monômero (C).

7. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que, no copolímero com base nos monômeros (A) e (B), até 90% em mol do monômero (B) são substituídos pelo monômero (D).

8. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que, no copolímero com base nos monômeros (A) e (B), até 90% em mol dos monômeros (A) e (B) são substituídos pelos monômeros (C) e (D).

9. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o copolímero com base nos monômeros (A) e (B) e opcionalmente (C) e (D) da mesma forma contém até 10 equivalentes em mol de um ou mais monômeros (E), com base na soma dos monômeros (A) e (B) e opcionalmente (C) e (D).

10. Processo para a preparação dos copolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que os monômeros (A) e (B) e opcionalmente (C) e (D) são submetidos a uma polimerização de radical livre.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a polimerização de radical livre é realizada em um sistema aquoso na faixa de temperatura de -10 a 100°C.

12. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que os radicais livres são produzidos por decomposição térmica de peroxo adequada ou iniciadores de azo, fotoquimicamente ou por uso de um sistema de redox.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que iniciadores de azo solúveis em água são empregados.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

10 a 13, caracterizado pelo fato de que a polimerização de radical livre é realizada com a ajuda de um sistema de redox consistindo em peróxido de hidrogênio, sulfato de ferro(II) e um agente de redução na faixa de temperatura de 0 a 30°C.

- 5 15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 14, caracterizado pelo fato de que a produção de radical livre de redox ou fotoquímica é realizada em temperaturas de 0 a 30°C.

- 10 16. Uso dos copolímeros, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, como misturas para suspensões do aglutinante inorgânicos com base em cimento, lima, gesso ou anidrito.

17. Uso de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o copolímero é empregado em uma quantidade dentre 0,01 a 10% em peso, em particular, de 0,05 a 5% em peso, com base no peso do aglutinante inorgânico.

- 15 18. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 e 17, caracterizado pelo fato de que o copolímero é empregado como um redutor de água ou superplasticizante.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COPOLÍMEROS COM BASE EM MONÔMEROS CONTENDO FÓSFORO, PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DOS MESMOS E SEU USO".**

- 5 A presente invenção refere-se a copolímeros com base em monômeros contendo fósforo (A) e em macromonômeros (B), a processos para a produção dos mesmos e ao seu uso como aditivos para suspensões de agente de ligação inorgânicas com base em cimento, lima, gesso e anidrito. Os aditivos poliméricos correspondentes têm, como agentes de fluxo, propriedades de redução de água excelentes e sustenta a fluidez do concreto durante um período de tempo relativamente longo (60 a 90 minutos) a um nível quase inalterado sem ter ação atrasada. Além disso, os aditivos poliméricos correspondentes melhoram o processamento e processos de fixação dos materiais de ligação produzidos com estes aditivos tornando-se possível intensidades anteriores e mais elevadas pressionarem.
- 10
- 15