



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

(21) PI 0718063-2 A2



(22) Data de Depósito: 19/10/2007
(43) Data da Publicação: 05/11/2013
(RPI 2235)

(51) Int.Cl.:
C08F 220/36
C08L 33/14
C04B 24/24

(54) Título: COPOLÍMEROS CATIÔNICOS
HIDROFOBICAMENTE MODIFICADOS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 27/10/2006 DE 10 2006 050 761.4

(73) Titular(es): Construction Research & Technology GMBH

(72) Inventor(es): Gregor Herth, Michael Eberwein, Michael
Schinabeck, Stefan Friedrich

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007009071 de
19/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/049549de
02/05/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COPOLÍMEROS CATIÔNICOS HIDROFOBICAMENTE MODIFICADOS"**.

A presente invenção refere-se a um copolímero, um processo para a preparação do mesmo, ao uso do copolímero e uma mistura polimérica e ao uso da mesma.

Em sistemas de material de construção não-escoáveis, derivados não-iônicos solúveis em água de polissacarídeos, em particular derivados de celulose e derivados de amido, são amplamente usados como modificadores de reologia e agentes de retenção de água a fim de retardar ou prevenir a evaporação indesejada da água que é necessária para hidratação e processabilidade ou para o escoamento da mesma para um substrato. Em "renders", argamassas adesivas, compostos preenchedores e em preenchedores de juntas, mas também em concretos instalados em ar para construção de túneis e em concretos submersos, a retenção de água é controlada com tais aditivos. Como resultado, tais aditivos também têm uma influência decisiva na consistência (plasticidade), maciez, segregação, atrito, adesão (ao substrato e à ferramenta), estabilidade e resistência ao deslizamento e força adesiva e força compressiva ou encolhimento.

US-B-6.187.887 e US-A-2004/024154 descrevem polímeros de alto peso molecular que contêm grupos sulfo e que têm boas propriedades de retenção de água. O comum a estes polímeros é que eles contêm polieletrólitos com carga aniônica líquida.

Entretanto, outra propriedade importante dos aditivos em adesivos de ladrilhos e "renders" é o espessamento na presença de concentrações de sal aumentadas. Os polímeros de acordo com US-B-6.187.887 mostram um decréscimo drástico no espessamento sob tais condições, enquanto os aditivos de acordo com US-A-2004/024154 são relativamente estáveis na presença de concentrações de sal aumentadas.

No caso de adesivos de ladrilho de alto desempenho, por exemplo, é desejável estabelecer tempos de cura particularmente curtos a fim de garantir a possibilidade de andar sobre os ladrilhos assentados a uma etapa precoce (cerca de 5 horas) até mesmo a baixas temperaturas (cerca de

5°C). Isso é alcançado por doses extremamente altas de sais que agem como aceleradores, por exemplo, formiato de cálcio. No caso do uso de pesos de sais altos (em particular, cátions divalentes são críticos), os polímeros de acordo com US-A-2004/024154 também perdem uma grande parte de sua eficiência.

Com respeito a isso, há certa necessidade de formular tais adesivos de ladrilho de alto desempenho com derivados não-iônicos solúveis em água de polissacarídeos, em particular éteres de celulose, como agentes de retenção de água. Entretanto, isso significa inúmeras desvantagens para o usuário, que, no fim, resultam na receptividade de água sendo drasticamente menor em temperaturas acima de 30°C. Além disso, particularmente em doses relativamente altas, éteres de celulose tendem a ter alto atrito, o que desvantajosamente deve ser reduzido por adição de componentes de formulação adicionais.

Em adição aos polímeros aniônicos descritos acima, copolímeros catiônicos podem também ser usados:

US 5.601.725 descreve copolímeros hidrofobicamente modificados de cloreto de dialildimetilamônio com acrilato ou metacrilato de dimetilaminoetila, que foram quaternizados com cloreto de benzila ou cetila. O grupo hidrofóbico está, então, presente no mesmo bloco de formação de monômero que carrega a carga catiônica. Isso é também o caso dos copolímeros catiônicos hidrofobicamente modificados e solúveis em água descritos em US 5.292.793. Esses são copolímeros de acrilamida com um monômero catiônico que é derivado de acrilato ou metacrilato de dimetilaminoetila, que foi quaternizado com um haleto de alquila (de C₈ a C₂₀). US 5.071.934 descreve copolímeros hidrofobicamente modificados que agem como espessantes eficientes para soluções de água e sais. Esses são copolímeros de acrilamida com um monômero catiônico que é derivado de dimetilaminopropil metacrilamida que foi quaternizado com um haleto de alquila (de C₇ a C₂₃).

O comum a todos os polímeros catiônicos mencionados é que, devido ao grupo alquila hidrofóbico, esses podem ter um efeito espessante em água e em soluções com um conteúdo de sal baixo, mas não garantem

espessamento suficiente em sistemas de material de construção com um alto peso de sal. Eles também exibem propriedades de retenção de água inapropriadas em sistemas de material de construção, tanto em pesos altos e baixos de sal.

5 Sabe-se que polieletrólitos catiônicos interagem intensivamente com tensoativos de cargas opostas. Logo, US-A-2004/209780 descreve polissacarídeos cationicamente modificados e tensoativos aniônicos como um aditivo para fluidos de fraturação. Aqui, é feito uso do efeito de que polieletrólitos se interagem fortemente com tensoativos de cargas opostas através

10 de forças eletrostáticas atrativas. Adicionalmente, esses grupos hidrofóbicos dos tensoativos que estão ligados desta maneira ao polímero têm efeitos de espessamento associativo. As interações se tornam ainda mais complexas se o polieletrólito tiver também grupos hidrofóbicos ligados covalentemente à cadeia principal.

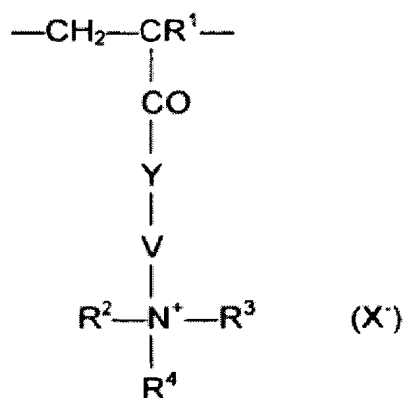
15 Entretanto, esses copolímeros catiônicos hidrofobicamente modificados não exibem espessamento adequado e têm propriedades de retenção de água completamente inadequadas, até mesmo em combinação com tensoativos aniônicos, em sistemas de material de construção.

Foi, portanto, objetivo da presente invenção fornecer copolímeros

20 ros como agentes de retenção de água e como modificadores de reologia para sistemas de material de construção aquosos, cujos copolímeros não têm tais desvantagens até mesmo no caso de altos pesos de sal.

Esse objetivo é alcançado por um copolímero incluindo

- i) 5 a 60% em mol de uma unidade estrutural a),
 - 25 ii) 20 a 80% em mol de uma unidade estrutural b) e
 - iii) 0,01 a 3% em mol de uma unidade estrutural c),
- a unidade estrutural a) sendo representada pela seguinte fórmula geral (I):



(I)

em que

R^1 é idêntico ou diferente (ou seja, R^1 pode variar também dentro de um copolímero) e é representado por hidrogênio e/ou um radical metila,

5 R^2 e R^3 são, cada um, idênticos ou diferentes e, independentemente um do outro, são representados por hidrogênio, um radical de hidrocarboneto alifático com de 1 a 20 átomos de C (ramificado ou de cadeia reta, preferivelmente o radical metila ou etila), um radical de hidrocarboneto cicloalifático com de 5 a 8 átomos de C (em particular o radical ciclo-hexila) e/ou
10 um radical arila com de 6 a 14 átomos de C (em particular o radical fenila),

R^4 é idêntico ou diferente e é representado por um substituinte idêntico a R^2 ou a R^3 , $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---SO}_3\text{M}_k$,  SO_3M_k e/ou  SO_3M_k

M é idêntico ou diferente e é representado por um cátion metálico monovalente ou divalente, cátion de amônio (NH_4^+) e/ou um cátion de amônio quaternário ($\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$),
15

k é idêntico ou diferente e é representado por $\frac{1}{2}$ e/ou 1,

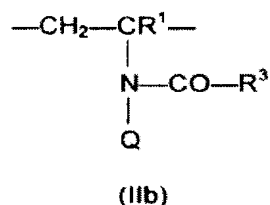
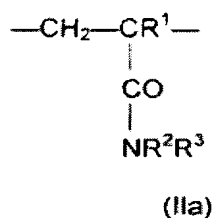
Y é idêntico ou diferente e é representado por oxigênio, ---NH e/ou NR^2 ,

V é idêntico ou diferente e é representado por $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---}$,
20  e/ou  ,

x é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro de 1 a 6 (preferivelmente 1 ou 2),

X é idêntico ou diferente e é representado por um átomo de halogênio (preferivelmente Cl ou Br), C₁- a C₄-alquilsulfato (preferivelmente, metilsulfato) e/ou C₁- a C₄-alcanossulfonato (preferivelmente, metanossulfonato),

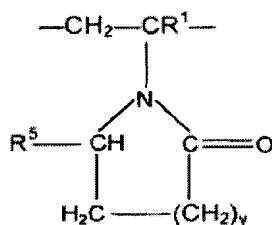
- 5 a unidade estrutural b) sendo representado pelas seguintes fórmulas gerais (IIa) e/ou (IIb):



em que

Q é idêntico ou diferente e é representado por hidrogênio e/ou -CHR²R⁵,

- 10 R¹, R² e R³ têm, cada um, os significados mencionados acima, com a condição de que, onde Q não é hidrogênio, R² e R³ na fórmula geral (IIb) juntos podem representar um grupo -CH₂-(CH₂)_y-metileno, tal que a fórmula geral (IIb) esteja presente de acordo com a seguinte estrutura:



onde

- 15 R⁵ é idêntico ou diferente e é representado por um átomo de hidrogênio, um radical C₁- a C₄-alquila, um grupo carboxila e/ou um grupo carboxilato -COOM_k, y sendo idêntico ou diferente e sendo representado por um número inteiro de 1 a 4 (preferivelmente 1 ou 2), e M e k, tendo, cada um, os mesmos significados mencionados acima,
- 20 a unidade estrutural c) sendo representada pela fórmula geral (III):



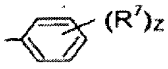
em que

U é idêntico ou diferente e é representado por $\text{---COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{---R}^6$, e/ou $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{---R}^6$,

m é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro entre 2 e 4 (preferivelmente 1 ou 2),

n é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro entre 1 e 200 (preferivelmente de 1 a 20),

p é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro entre 0 e 20 (preferivelmente de 1 a 5),

R⁶ é idêntico ou diferente e é representado por  (no caso de z = 3: preferivelmente (R⁷)_z no aromático nas posições para e orto),

R⁷ é idêntico ou diferente e é representado por hidrogênio, um grupo C₁- a C₆-alquila (de cadeia reta ou ramificada, preferivelmente os grupos metila ou etila) e/ou um grupo arilalquila com um radical C₁- a C₁₂-alquila (de cadeia reta ou ramificada, preferivelmente o radical metila ou etila) e o radical C₆- a C₁₄-arila (preferivelmente o radical estirila),

z é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro entre 1 e 3 (preferivelmente 3) (z indica quantos de R⁷ estão ligados ao radical fenila) e

R¹ tem o significado mencionado acima.

Por meio desses copolímeros de acordo com a invenção, melhorias consideráveis na retenção de água em sistemas de material de construção aquosos baseados em aglutinantes hidráulicos, como cimento, cal, gesso, anidrito, etc, podem ser alcançadas no caso de altos pesos de sal. A modificação de reologia, a retentividade de água, o atrito e o perfil de processamento podem também ser otimamente ajustados para a aplicação respectiva, dependendo da composição dos copolímeros.

A boa solubilidade em água necessária para o uso do copolímero de acordo com a invenção em aplicações de material de construção aquoso é garantida em particular pela unidade estrutural catiônica a). A uni-

dade estrutural neutra b) é necessária principalmente para a síntese da cadeia principal e para alcançar comprimentos de cadeia apropriados, e para o espessamento associativo que é vantajoso para que as propriedades de produto desejadas sejam permitidas pelas unidades estruturais hidrofóbicas c).

A unidade estrutural a) preferivelmente origina-se da polimerização de uma ou mais das espécies de monômero cloreto de [2-(acrilóxi)etil]trimetilamônio, cloreto de [2-(acrilamino)etil]trimetilamônio, metossulfato de [2-(acrilóxi)etil]trimetilamônio, cloreto ou metossulfato de [2-(metacrilóxi)etil]trimetilamônio, cloreto de [3-(acrilamino)propil]trimetilamônio, cloreto de [3-(metacrilamino)propil]trimetilamônio, betaína de N-(3-sulfopropil)-N-metilacrilóxi-etil-N',N-dimetilamônio, betaína de N-(3-sulfopropil)-N-metacrilamidopropil-N',N-dimetilamônio e/ou betaína de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridínio.

É, a princípio, viável substituir até cerca de 15% em mol das unidades estruturais a) por unidades estruturais catiônicas adicionais que são derivadas de cloreto de N,N-dimetildialilamônio e cloreto de N,N-dietildialilamônio.

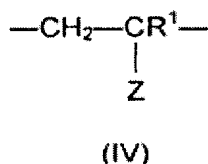
Como regra, a unidade estrutural b) origina-se da polimerização de uma ou mais das espécies de monômero acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-ciclo-hexilacrilamida, N-benzilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-terc-butilacrilamida, etc. Exemplos de monômeros como base para a estrutura (IIb) são N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama e/ou ácido N-vinilpirrolidona-5-carboxílico.

Em geral, a unidade estrutural c) origina-se da polimerização de uma ou mais das espécies de monômero metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100, acrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100, triestirilfenol polietileno glicol-1100-mono vinil éter, triestirilfenol polietileno glicol-1100-viniloxibutil éter e/ou bloco de triestirilfenol polietileno glicol-polipropileno glicol alil éter.

Em uma modalidade preferida da invenção, o copolímero con-

têm de 15 a 50% em mol de unidades estruturais a), 30 a 75% em mol de b) e 0,03 a 1% em mol de c).

Em geral, o copolímero descrito acima também contém até cerca de 5% em mol, preferivelmente de 0,05 a 3% em mol, de uma unidade estrutural d), que é representada pela fórmula geral (IV)



em que

Z é idêntico ou diferente e é representado por $\text{—COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{—R}^8$ e/ou $\text{—(CH}_2)_p\text{—O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{—R}^8$,

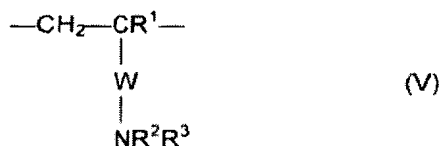
R^8 é idêntico ou diferente e é representado por hidrogênio e/ou $\text{C}_1\text{— a C}_4\text{—alquila}$ (ramificado ou de cadeia reta, preferivelmente metila ou etila), e

R^1 , m, n e p têm os significados mencionados em cada caso acima.

Como regra, a unidade estrutural d) origina-se da polimerização de um ou mais das seguintes espécies de monômero: alilpolietileno glicol-(350 a 2.000), metilpolietileno glicol-(350 a 3.000) monovinil éter, polietileno glicol-(500 a 5.000) viniloxibutil éter, bloco de polietileno glicol-propileno glicol-(500 a 5.000) viniloxibutil éter, bloco de metilpolietileno glicol-propileno glicol alil éter, metacrilato de metilpolietileno glicol-750, metacrilato de polietileno glicol-500, metilpolietileno glicol-2000 monovinil éter e/ou bloco de metilpolietileno glicol-propileno glicol alil éter.

Copolímeros de acordo com a invenção que contêm a unidade estrutural d) concedem cremosidade adicionalmente melhorada ao material de construção, o que é vantajoso para o processador.

Frequentemente, o copolímero de acordo com a invenção contém até 40% em mol, preferivelmente de 0,1 a 30% em mol de uma unidade estrutural e) que é representada pela fórmula geral (V):



em que

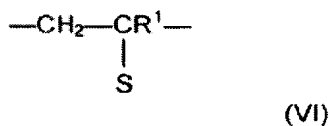
W é idêntico ou diferente e é representado por $\text{---CO-O(CH}_2\text{)}_x\text{---}$ e/ou $\text{---CO-NR}^2\text{---(CH}_2\text{)}_x\text{---}$ e

5 R¹, R² e R³ e x têm, cada um, os significados mencionados acima.

Usualmente, a unidade estrutural e) origina-se da polimerização de uma ou mais das seguintes espécies de monômero: [3-(metacriloilamino)propil]dimetilamina, [3-(acriloilamino)propil]dimetilamina, [2-(metacriloilóxi)etil]dimetilamina, [2-(acriloilóxi)etil]dimetilamina, [2-(metacriloilóxi)etil] dietilamina e/ou [2-(acriloilóxi)etil]dietilamina.

Pela incorporação da unidade estrutural e), a estabilidade de poro de ar dos copolímeros obtidos é melhorada.

Em muitos casos, o copolímero de acordo com a invenção também contém até 20% em mol, preferivelmente de 0,1 a 10% em mol, de uma
15 unidade estrutural f) que é representada pela fórmula geral (VI):



em que

S é idêntico ou diferente e é representado por ---COOM_k , e M, k e R¹ têm, cada um, os significados mencionados acima.

Como regra, a unidade estrutural f) origina-se da polimerização de uma ou mais das seguintes espécies de polímero: ácido acrílico, acrilato de sódio, ácido metacrílico e/ou metacrilato de sódio.

Copolímeros que contêm a unidade estrutural f) têm vantagens em sistemas de material de construção em que tempos de mistura particularmente curtos são necessários.

25 O número de unidades estruturais repetidas no copolímero de acordo com a invenção não é limitado e depende em grande extensão do

respectivo campo de uso. Entretanto, foi provado como vantajoso para ajustar o número de unidades estruturais tal que os copolímeros tenham um peso molecular médio numérico de 50.000 a 20.000.000.

O copolímero de acordo com a invenção pode adquirir uma estrutura levemente ramificada e/ou levemente reticulada pela incorporação de pequenas quantidades de agentes de reticulação. Exemplos de tais componentes de reticulação são triálilamina, cloreto de triálilmetilamônio, cloreto de tetra-alilamônio, N,N'-metilenobisacrilamida, bismetacrilato de trietileno glicol, bisacrilato de trietileno glicol, bismetacrilato de polietileno glicol(400) e bisacrilato de polietileno glicol(400). Esses compostos devem ser usados apenas em quantidades tal que copolímeros que ainda sejam solúveis em água sejam obtidos. Em geral, a concentração raramente excederá 0,1% em mol, baseado na soma das unidades estruturais de a) a f) - entretanto, a pessoa versada na técnica pode determinar prontamente a quantidade utilizável máxima do componente de reticulação.

Os copolímeros de acordo com a invenção são preparados de maneira conhecida *per se* por ligação dos monômeros formando as unidades estruturais de a) a f) (d) a f) opcionais em cada caso) por polimerização por radicais livres. Já que os produtos de acordo com a invenção são copolímeros solúveis em água, polimerização na fase aquosa, polimerização na emulsão inversa ou polimerização na suspensão inversa são preferidas. Expedientemente, a preparação é efetuada por polimerização em gel na fase aquosa.

No caso da polimerização em gel preferida, é vantajoso se a polimerização for efetuada a baixas temperaturas de reação e com um sistema iniciador apropriado. Pela combinação de dois sistemas iniciadores (iniciadores azo e sistema redox), que são iniciados primeiro fotoquimicamente a baixas temperaturas e então, devido à natureza exotérmica da polimerização, a conversão de $\geq 99\%$ pode ser alcançada. Outros auxiliares, como reguladores de peso molecular, por exemplo, ácido tioglicólico, mercaptoetanol, ácido fórmico e hipofosfito de sódio, podem ser usados de maneira similar. A polimerização em gel é preferivelmente efetuada a de -5 a 50°C, a concentração

da solução aquosa preferivelmente sendo ajustada para 25 a 70% em peso. Para realização da polimerização, os monômeros a serem usados de acordo com a invenção são expedientemente misturados na solução aquosa com tampões, reguladores de peso molecular e outros auxiliares de polimerização. Após ajuste do pH de polimerização, que é preferivelmente de entre 4 e 9, escorrimento da mistura com um gás inerte, como hélio ou nitrogênio, e subsequentemente, aquecimento ou resfriamento até a temperatura de polimerização apropriada são efetuados. Se o procedimento de polimerização em gel não-agitado for empregado, a polimerização é efetuada em espessura de camada preferida de 2 a 20 cm, em particular, de 8 a 10 cm, sob condições de reação adiabáticas. A polimerização é iniciada por adição do iniciador de polimerização e por irradiação com luz UV a baixas temperaturas (entre -5 e 10°C). Após conversão completa dos monômeros, o polímero é moído com o uso de um agente de liberação (por exemplo, Sitren® 595 de Goldschmidt GmbH) a fim de acelerar a secagem por meio de uma maior área de superfície. Por meio das condições de reação e de secagem que são as mais brandas possíveis, reações de reticulação secundária podem ser evitadas tal que os polímeros que têm baixo conteúdo de gel são obtidos.

As quantidades preferidas usadas dos copolímeros de acordo com a invenção estão entre 0,005 e 5% em peso, baseado no peso seco do sistema de material de construção e dependendo do método de uso.

Os copolímeros secos são usados de acordo com a invenção em forma pulverizada para aplicações de argamassa seca (por exemplo, adesivo de ladrilho). A distribuição de tamanho das partículas deve ser escolhida o quanto for possível por adaptação dos parâmetros de moagem tal que o diâmetro médio de partícula seja de menos de 100 µm (determinação de acordo com DIN 66162) e que a proporção de partículas com um diâmetro de partícula maior que 200 µm seja menor que 2% em peso (determinação de acordo com DIN 66162). Pós preferidos são aqueles cujo diâmetro médio de partícula é menor que 60 µm e que cuja proporção de partículas com um diâmetro de partícula maior que 120 µm é menor que 2% em peso.

Pós particularmente preferidos são aqueles cujo diâmetro médio de partícula é menor que 50 μm e que cuja proporção de partículas com um diâmetro de partícula maior que 100 μm é menor que 2% em peso.

O copolímero de acordo com a invenção é usado como uma
5 mistura para sistemas de material de construção aquosos que contém aglutinantes hidráulicos, em particular, cimento, cal, gesso ou anidrito.

Os aglutinantes hidráulicos estão preferivelmente presentes como composição de argamassa seca, em particular como adesivo de ladrilho ou molde de gesso.

10 Uma melhoria adicional em tais propriedades pode ser alcançada pelo uso do copolímero de acordo com a invenção como uma mistura junto com um tensoativo aniônico.

A invenção, logo, fornece uma mistura polimérica contendo

α) o copolímero de acordo com a invenção e

15 β) um tensoativo aniônico que é representado pelas fórmulas gerais

(VII) J-K

ou

(VIII) T-B-K,

20 J e T cada um representando a parte hidrofóbica do tensoativo, K sendo um grupo funcional aniônico, T representando uma parte hidrofóbica do tensoativo, e B sendo um grupo espaçador,

J sendo representado por um radical de hidrocarboneto alifático com de 8 a 30 átomos de C (ramificados ou de cadeia reta, preferivelmente de 8 a 12 átomos de C), um radical de hidrocarboneto cicloalifático com de 5
25 a 8 átomos de C (em particular ciclo-hexila) ou um radical arila com de 6 a 14 átomos de C (em particular fenila),

K sendo representado por $-\text{SO}_3\text{M}_k$, $-\text{OSO}_3\text{M}_k$, $-\text{COOM}_k$ ou $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{OM}_k$,

30 M e k cada um com o significado mencionado acima,

T sendo representado por um radical de hidrocarboneto alifático com de 8 a 30 átomos de C (ramificados ou de cadeia reta, preferivelmente

de 8 a 12 átomos de C), um radical de hidrocarboneto cicloalifático com de 5 a 8 átomos de C (em particular ciclo-hexila) ou um radical arila com de 6 a 14 átomos de C (em particular fenila) ou R^6 ,

B sendo representado por $-O(C_mH_{2m}O)_n-$ e

5 K, R^6 , m e n cada um com os significados mencionados acima.

A mistura polimérica preferivelmente inclui de 80 a 99% em peso do copolímero de acordo com a invenção e de 1 a 20% em peso do tensoativo aniônico descrito acima.

10 O tensoativo aniônico de acordo com a fórmula geral (VII) está usualmente presente como alcanossulfonato, arilsulfonato, alfa-olefinassulfonato ou alquilfosfonato ou como um sal de ácido graxo, e o tensoativo aniônico de fórmula geral (VIII) geralmente como um sulfato de alquil éter.

Também é possível usar misturas de tais classes de compostos dos tensoativos aniônicos.

15 A mistura polimérica de acordo com a invenção tem particularmente o mesmo perfil de aplicação que o copolímero de acordo com a invenção e é preferivelmente usado como uma mescla para sistemas de material de construção aquosos que contêm ligantes hidráulicos.

20 Os copolímeros e as misturas poliméricas de acordo com a invenção podem, cada uma, ser usadas em combinação com derivados de polissacarídeo não-iônicos, como metilcelulose (MC), hidroxietilcelulose (HEC), hidroxipropilcelulose (HPC), metil-hidroxietilcelulose (MHEC) metil-hidroxipropilcelulose (MHPC) e goma welana e/ou goma diutana.

25 Os seguintes exemplos são intencionados para explicar a invenção em mais detalhes.

Copolímero 1 (polimerização em gel)

296 g de água foram inicialmente introduzidos em um frasco de três gargalos de 2 L com um agitador e um termômetro. 319 g (0,92 mol, 26,8% em mol) de cloreto de [3-(acrililamino)propil]trimetilamônio (60% de 30 força por peso de solução em água) (I), 355 g (2,5 mols, 73% em mol) de acrilamida (50% de força por peso de solução em água) (II) e 19 g (0,0068 mol, 0,2% em mol) de metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100

(60% de força por peso de solução em água) (III) foram então adicionados em sucessão. 50 ppm de ácido fórmico foram adicionados como regulador de peso molecular. A solução foi ajustada para pH 7 com solução de hidróxido de sódio a 20% de força, transformada inerte com nitrogênio por esco-
5 rimento por 30 minutos e resfriada até cerca de 5°C. A solução foi transferida para um recipiente plástico com as dimensões (c.p.l) 15 cm . 10 cm . 20 cm, e 150 mg de dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 1,0 g de solução de Rongalit C a 1% de força e 10 g de solução de hidroperóxido de terc-
10 butila a 0,1% de força foram então adicionados em sucessão. A polimeriza-
ção foi iniciada por irradiação com luz UV (dois tubos Philips; Cleo Perfor-
mance de 40 W). Após cerca de 2 h, o gel duro foi removido do recipiente plástico e cortado com tesoura em cubos de gel de aproximadamente 5 cm .
5 cm . 5 cm. Antes dos cubos de gel serem moídos por meio de um moedor convencional, eles foram revestidos com o agente de liberação Sitren 595
15 (emulsão de polidimetilsiloxano; de Goldschmidt). O agente de liberação é uma emulsão de polidimetilsiloxano, que foi diluído 1:20 com água.

Os grânulos de gel resultantes de copolímero 1 foram distribuí-
dos uniformemente em uma grelha de secagem e secos em um forno de
secagem de circulação a cerca de 90-120°C em vácuo a peso constante.

20 Cerca de 375 g de grânulos brancos e duros foram obtidos, que
foram convertidos em um estado pulverulento com a ajuda de um moinho
centrífugo. O diâmetro médio de partícula do pó de polímero de copolímero 1
foi de 40 µm e a proporção de partículas com um diâmetro de partícula mai-
or que 100 µm foi de menos de 1% em peso.

25 Copolímero 2

De uma maneira correspondente ao copolímero 1, o copolímero
2 foi preparado de 48% em mol de cloreto de [3-(acriloilamino)propil] trimeti-
lamônio (I), 51,4% em mol de acrilamida (II), 0,3% em mol de metacrilato de
triestirilfenol polietileno glicol-1100 (III), e 0,3% em mol de polietileno glicol-
30 (2000) viniloxibutil éter (IV). 80 ppm de ácido fórmico foram adicionadas co-
mo um regulador de peso molecular.

Copolímero 3

De uma maneira correspondente ao copolímero 1, o copolímero 3 foi preparado de 38% em mol de cloreto de [3-(metacriloilamino)propil] trimetilamônio (I), 61% em mol de acrilamida (II), 0,3% em mol de metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100 (III), e 0,7% em mol de metil polietileno glicol-(3000) monovinil éter (IV). 200 ppm de ácido fórmico foram adicionadas como um regulador de peso molecular.

Copolímero 4

De uma maneira correspondente ao copolímero 1, o copolímero 4 foi preparado de 26% em mol de cloreto de [2-(metacriloilóxi)etil] trimetilamônio (I), 65% em mol de acrilamida (II), 0,2% em mol de metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100 (III), e 8,8% em mol de [2-(metacriloilóxi)etil]dietilamina (V). 80 ppm de ácido fórmico foram adicionadas como um regulador de peso molecular.

Copolímero 5

De uma maneira correspondente ao copolímero 1, o copolímero 5 foi preparado de 16% em mol de cloreto de [3-(acriloilamino)propil] trimetilamônio (I), 56,8% em mol de acrilamida (II), 0,2% em mol de metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100 (III), e 27% em mol de [3-(acriloilamino)propil]dimetilamina (V). 40 ppm de ácido fórmico foram adicionadas como um regulador de peso molecular.

Copolímero 6

De uma maneira correspondente ao copolímero 1, o copolímero 6 foi preparado de 27% em mol de cloreto de [3-(metacriloilamino)propil] trimetilamônio (I), 55,6% em mol de acrilamida (II), 0,2% em mol de metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100 (III), 0,2% em mol de bloco de polietileno glicol-propileno glicol-(1100) viniloxibutyl éter (IV) e 17% em mol de [3-(metacriloilamino)propil]dimetilamina (V). 40 ppm de ácido fórmico foram adicionadas como um regulador de peso molecular.

Copolímero 7

De uma maneira correspondente ao copolímero 1, o copolímero 7 foi preparado de 45,4% em mol de cloreto de [3-(acriloilamino)propil] trime-

tilamônio (I), 48% em mol de acrilamida (II), 0,3% em mol de metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100 (III), 0,3% em mol de bloco de polietileno glicol-propileno glicol-(3000) viniloxibutil éter (IV) e 6% em mol de ácido acrílico (VI). 70 ppm de ácido fórmico foram adicionadas como um regulador de peso molecular.

Copolímero 8

De uma maneira correspondente ao copolímero 1, o copolímero 8 foi preparado de 28% em mol de cloreto de [2-(metacriloilóxi)etil] trimetilamônio (I), 46,7% em mol de N,N'-dimetilacrilamida (II), 0,3% em mol de metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100 (III), 21% em mol de [3-(acriloilamino)propil]dimetilamina (V) e 4% em mol de ácido acrílico (VI). 30 ppm de ácido fórmico foram adicionadas como um regulador de peso molecular.

Copolímero 9

De uma maneira correspondente ao copolímero 1, o copolímero 9 foi preparado de 25% em mol de cloreto de [2-(metacriloilóxi)etil] trimetilamônio (I), 57% em mol de acrilamida (II), 0,2% em mol de metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100 (III), 0,2% em mol de bloco de polietileno glicol-propileno glicol-(2000) viniloxibutil éter (IV), 12% em mol de [3-(acriloilamino)propil]dimetilamina (V) e 5,6% em mol de ácido acrílico (VI). 30 ppm de ácido fórmico foram adicionadas como um regulador de peso molecular.

Mistura polimérica 1

Consistindo em 95% em peso de copolímero 3 e 5% em peso de sal de sódio de C₁₄/C₁₆-alfa-olefinassulfonato (VII) (Hostapur OSB de SE Tylose GmbH & Co. KG).

Mistura polimérica 2

Consistindo em 85% em peso de copolímero 9 e 15% em peso de lauril sulfato (produto comercial de F.B. Silbermann GmbH & Co. KG).

Polímero comparativo 1/exemplo comparativo 1

O copolímero comparativo 2 foi preparado de 20% em mol de brometo de [2-(metacriloilóxi)etil]dimetilcetilamônio e 80% em mol de acríla-

mida de acordo com US 5.292.793.

Polímero comparativo 2/exemplo comparativo 2

O copolímero comparativo 3 foi preparado de 47,1% em mol de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, 49,1% em mol de acrilamida, 5 0,7% em mol de metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100 e 3,1% em mol de cloreto de 2-(metacrilamido)propil]trimetilamônio de acordo com US-A-2004/024154.

Exemplos de uso

A avaliação do uso dos copolímeros e misturas poliméricas de 10 acordo com a invenção foi efetuada na base das misturas de teste da área de argamassa de adesivo de ladrilho e moldes de gesso.

- Argamassas adesivas de ladrilho:

Para esse propósito, o teste foi efetuado sob condições próxi-
mas da prática com o uso de uma mistura seca que foi formulada para pron-
to uso e com a qual os copolímeros de acordo com a invenção ou os políme-
ros comparativos foram misturados em forma sólida. Após a mistura seca,
15 uma certa quantidade de água foi adicionada e agitação intensa foi efetuada
por meio de uma broca com um misturador G3 (duração de 2,15 segundos).
Após um tempo de maturação de 5 min, o adesivo de ladrilho foi sujeito a
20 uma primeira inspeção visual.

Determinação da consistência do concreto pelo teste "slump"

O "slump" foi determinado após o tempo de maturação e foi de-
terminado uma segunda vez 30 min após a agitação (após breve agitação
manual) de acordo com DIN 18555, parte 2.

25 Determinação da retenção de água

A retenção de água foi determinada cerca de 15 min após agita-
ção de acordo com DIN 18555, parte 7.

Determinação do atrito/facilidade de escoamento

O atrito ou facilidade de escoamento para a mistura de teste é
30 determinada por uma pessoa qualificada versada na técnica.

Determinação do deslizamento

O deslizamento foi determinado cerca de 3 min após agitação de

acordo com DIN EM 1308. A extensão do deslizamento em mm é citada.

Determinação de tempo de desenvolvimento

O tempo de desenvolvimento foi determinado durante mistura com um misturador Rilem (velocidade I) por avaliação visual por uma pessoa versada na técnica usando um cronômetro.

Determinação da umidade dos ladrilhos

A formulação adesiva de ladrilho foi aplicada a um azulejo de concreto de acordo com EN 1323 e, após 10 minutos, um ladrilho (5 x 5 cm) foi colocado no topo e foi carregado com um peso de 2 kg por 30 segundos. Após 60 minutos adicionais, o azulejo foi removido e a porcentagem da tra-seira do ladrilho ao qual o adesivo ainda estava aderindo foi determinada.

A composição da argamassa adesiva de ladrilho é mostrada na tabela 1.

Tabela 1

Composição da mistura de teste (em % em peso)

Componente	Quantidade (% em peso)
Cimento ¹⁾	37,50
Areia de quartzo (0,05 - 0,4 mm)	49,50
Farinha de pedra calcária ²⁾	5,50
Pó de dispersão ³⁾	3,50
Fibra de celulose ⁴⁾	0,50
Formiato de cálcio	2,80
Copolímeros/Exemplos comparativos	0,50
Éter de amido ⁵⁾	0,15
Poliacrilamida ⁶⁾	0,05

¹⁾ CEM II 42,5 R

²⁾ Omyacarb 130 AL (de Omya, Oftringen, Suíça)

³⁾ Vinnapas RE 530 Z (Wacker Chemie AG, Munique)

⁴⁾ Arbocel ZZC 500 (J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co., Rosenberg)

⁵⁾ Eloset 5400 (de Elotex, Sempach, Suíça)

⁶⁾ Floset 130 U DP (de SNF Floerger, Andrézieux Cedex, França).

A argamassa adesiva de ladrilho é similar a uma argamassa adesiva de ladrilho C2FTE (de acordo com DIN EN 12004) formulada com 2,80% em peso de formiato de cálcio como um acelerador. Os resultados do teste obtidos com os copolímeros de acordo com a invenção, as misturas poliméricas e os exemplos comparativos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2

Propriedades de processamento de uma argamassa adesiva para ladrilhos cerâmicos que foi modificada com misturas de acordo com a invenção e misturas correspondentes de acordo com exemplos comparativos.

Mescla	"Slump" (cm)	"Slump" após 30 min (cm)	Retenção de água (%)	Tempo de agitação (s)	Umidade (%)	Atrito	Deslizamento (mm)	Estabilidade de poro de ar
Copolímero 1	18,2	17,2	98,8	15	81	moderada	2	moderada
Copolímero 2	17,2	16,8	98,7	19	82	leve	3	boa
Copolímero 3	17,6	17,3	98,4	17	82	leve	5	boa
Copolímero 4	18,2	17,7	98,8	16	80	leve	2	muito boa
Copolímero 5	18,8	17,7	98,2	10	89	leve	4	muito boa
Copolímero 6	18,0	17,8	98,7	15	85	leve	6	muito boa
Copolímero 7	17,2	16,6	98,9	14	90	muito leve	2	boa
Copolímero 8	17,0	16,5	98,5	13	80	muito leve	2	muito boa
Copolímero 9	17,5	16,8	98,5	13	80	muito leve	2	muito boa
Mistura polimérica 1	17,9	17,8	98,9	14	86	muito leve	0	muito boa
Mistura polimérica 2	17,6	17,7	99,0	11	88	muito leve	0	muito boa
Exemplo comparativo 1	19,4	18,4	96,0	8	78	moderada	> 20	pobre
Exemplo comparativo 2	17,5	16,9	97,2	10	80	moderada	2	muito boa
Éter de celulose MPHC 30 000 ¹⁾	16,2	16,2	98,6	6	70	muito alta	8	boa

¹⁾ Mecellose PMC 30 U(S) de Samsung Fine Chemicals, Seoul, Coréia do Sul

Quantidade de água: 330 g

Argamassa adesiva: 1000 g.

Os resultados na tabela 2 mostram que os copolímeros de acordo com a invenção têm valores de retenção de água substancialmente melhores, menores soldagens e viscosidade substancialmente reduzida no processamento de argamassa adesiva de ladrilho que aquelas de acordo com os exemplos comparativos 1 e 2. Esse último mostrou falha considerável na retenção de água na alta concentração de íons de cálcio solúveis. Os copolímeros de acordo com a invenção, entretanto, mostram boa retenção de água até mesmo a um alto conteúdo de cálcio. O éter de celulose testado como comparação concede boa retenção de água à argamassa adesiva de ladrilho a altos pesos de cálcio mas o faz em conjunção com um atrito indesejavelmente alto, o que é desvantajoso para o processador.

A umidade dos ladrilhos com o copolímero de acordo com a invenção tende a ser melhor que as dos polímeros comparativos 1 e 2. As diferenças entre os copolímeros de acordo com a invenção com respeito à facilidade de escoamento e de atrito durante o processamento da argamassa adesiva de ladrilho são marcadas. Especialmente os copolímeros 7, 8 e 9 mostram um atrito distintamente baixo e uma facilidade associada de escoamento durante o processamento da argamassa adesiva de ladrilho. A processabilidade fácil e confortável leva a uma redução substancial na aplicação de força durante a distribuição da argamassa adesiva de ladrilho e a uma simplificação das operações individuais. As espécies de acordo com os exemplos comparativos 1 e 2 mostram um atrito substancialmente menor quando comparados com o éter de celulose e facilidade de escoamento melhorada - mas são inferiores aos copolímeros de acordo com a invenção.

Na avaliação de deslizamento de acordo com DIN EN 1308, todos os copolímeros de acordo com a invenção e o polímero comparativo 2 estão a um nível alto similar. A melhor estabilidade, entretanto, é mostrada pelas misturas poliméricas com as quais o deslizamento pode ser completamente prevenido. As argamassas adesivas de ladrilho incluindo a mistura polimérica mostram de maneira similar facilidade de escoamento particularmente boa, baixo atrito e excelente retentividade de água.

Todos os copolímeros de acordo com a invenção mostram um

alto nível com respeito a estabilidade de poro de ar. Os copolímeros 4, 5, 6, 8 e 9, cada um dos quais contendo a unidade estrutural e) são distintos por estabilidade de poro de ar particularmente boa.

- Molde de gesso para aplicação manual

- 5 Para este propósito, o teste foi efetuado sob condições próximas da prática com o uso de uma mistura seca que foi formulada como pronta para uso e em que os copolímeros de acordo com a invenção ou os produtos comparativos foram misturados em forma sólida. Após a homogeneização seca, a mistura de teste foi adicionada a uma quantidade definida de
- 10 água no decorrer de 15 segundos, cuidadosamente agitada com uma desempanadeira e então agitado adicional e criteriosamente com um misturador Rilem (velocidade I) (duração de 60 segundos). Depois, a mistura foi permitida amadurecer por 3 minutos e foi agitada novamente sob as condições acima por 15 segundos.

15 Determinação do tempo de desenvolvimento

O tempo de desenvolvimento na mistura de um misturador Rilem (velocidade I) foi determinado subjetivamente por um teste visual por uma pessoa versada na técnica usando um cronômetro.

Determinação da retenção de água

- 20 A retenção de água foi determinada após o tempo de maturação de acordo com DIN 18555, parte 7.

Determinação da estabilidade de poro de ar

A estabilidade de poro de ar foi determinada qualitativamente por avaliação visual.

25 Determinação do atrito/facilidade de escoamento

O atrito ou a facilidade de escoamento da mistura de teste foi determinada por uma pessoal qualificada versada na técnica.

Determinação da estabilidade

- 30 A estabilidade de uma camada de "render" espessura de 20 mm frescamente aplicada após o tempo de maturação foi determinada por uma pessoa qualificada versada na técnica.

Determinação do peso de nódulo

O peso de nódulo foi determinado após o tempo de maturação por consideração manual ou visual por uma pessoa qualificada versada na técnica.

A composição do molde de gesso é mostrado na tabela 3.

5

Tabela 3:

Composição da mistura de teste (em % em peso)

Componente	Quantidade (% em peso)
Beta-hemi-hidrato de sulfato de cálcio	45,0
Cal extinta	5,20
Farinha de pedra de calcário (<0,1 mm)	1,1
Areia de pedra de calcário (0,1-1 mm)	47,2
Perlita (0-1 mm)	1,1
Copolímeros/exemplos comparativos	0,3
Formador de poro de ar ¹⁾	0,03
Ácido tartárico (retardante)	0,07

¹⁾ Genapol PF 80 p (Clariant GmbH, Frankfurt/Main).

Tabela 4

Propriedades de processamento de molde de gesso para aplicação manual que foi modificado com misturas de acordo com a invenção e misturas correspondentes de acordo com exemplos comparativos.

Mescla	Contagem de nódulos	Retenção de água (%)	Tempo de agitação (s)	Atrito	Estabilidade	Estabilidade de poro de ar
Copolímero 1	baixa	98.3	20	moderada	alta	boa
Copolímero 2	baixa	98.2	24	leve	alta-moderada	boa
Copolímero 3	baixa	97.4	21	muito leve	moderada	boa
Copolímero 4	baixa	98.3	21	leve	alta	muito boa
Copolímero 5	baixa	97.6	15	leve	alta-moderada	muito boa
Copolímero 6	baixa	98.2	20	leve	moderada	muito boa
Copolímero 7	muito baixa	98.3	17	muito leve	alta	boa
Copolímero 8	baixa	98.0	18	muito leve	alta	muito boa
Copolímero 9	muito baixa	98.0	18	muito leve	alta	muito boa
Mistura polimérica 1	muito baixa	98.4	19	muito leve	muito alta	muito boa
Mistura polimérica 2	muito baixa	98.6	16	muito leve	muito alta	muito boa
Exemplo comparativo 1	moderada	96.1	12	moderada	leve	moderada
Exemplo comparativo 2	baixa	97.7	13	moderado-leve	alta-moderada	muito boa

Quantidade de água: 540 g

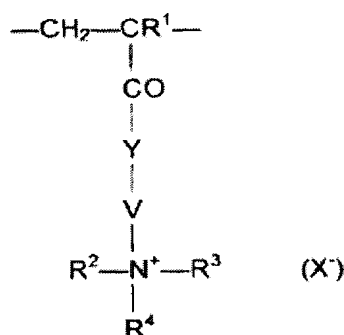
Argamassa seca: 1000 g

Os resultados de teste na tabela 4 mostram que os copolímeros de acordo com a invenção alcançam uma melhoria substancial comparada com as espécies de acordo com os exemplos comparativos 1 e 2, especialmente em atrito como critério de avaliação e facilidade de fluxo associada com este. Além disso, os copolímeros de acordo com a invenção resultam em boa estabilidade. É possível aplicar camadas de "render" extremamente espessas e processá-las com escoamento fácil sem a mistura de "render" "slumping" das paredes. Essa vantagem é distintiva especialmente com as misturas poliméricas 1 e 2. As propriedades de retenção de água dos copolímeros de acordo com a invenção são também superiores às daquelas das espécies de acordo com os exemplos comparativos 1 e 2. O processamento fácil e confortável leva a uma redução substancial na aplicação de força durante o escoamento e a distribuição de molde de gesso fresco para simplificação de operações manuais. Todos os copolímeros mostram consistentemente um alto nível com respeito à estabilidade de poro de ar. Mais uma vez, os copolímeros 4, 5, 6, 8 e 9, que permitem estabilidade de poro de ar particularmente boa e, conseqüentemente, distributabilidade melhorada da mistura de "render", são particularmente distintos dentre eles.

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero incluindo,

- i) 5 a 60% em mol de uma unidade estrutural a),
 - ii) 20 a 80% em mol de uma unidade estrutural b) e
 - 5 iii) 0,01 a 3% em mol de uma unidade estrutural c),
- a unidade estrutural a) sendo representada pela seguinte fórmula geral (I):



em que

R^1 é idêntico ou diferente e é representado por hidrogênio e/ou um radical metila,

- 10 R^2 e R^3 são, cada um, idênticos ou diferentes e, independentemente um do outro, são representados por hidrogênio, um radical de hidrocarboneto alifático com de 1 a 20 átomos de C, um radical de hidrocarboneto cicloalifático com de 5 a 8 átomos de C e/ou um radical arila com de 6 a 14 átomos de C (em particular o radical fenila),

- 15 R^4 é idêntico ou diferente e é representado por um substituinte idêntico a R^2 ou a R^3 , $(\text{CH}_2)_x\text{---SO}_3\text{---M}_k$,  SO_3M_k e/ou  SO_3M_k

M é idêntico ou diferente e é representado por um cátion metálico monovalente ou divalente, cátion de amônio e/ou um cátion de amônio quaternário $(\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4)^+$,

- 20 k é idêntico ou diferente e é representado por $\frac{1}{2}$ e/ou 1,
 Y é idêntico ou diferente e é representado por oxigênio, ---NH e/ou NR^2 ,

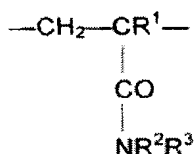
V é idêntico ou diferente e é representado por $\text{---(CH}_2)_x\text{---}$, ,
e/ou ,

- 25 x é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro

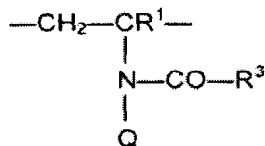
de 1 a 6,

X é idêntico ou diferente e é representado por um átomo de ha-
logênio C₁- a C₄-alquilsulfato e/ou C₁- a C₄-alcanossulfonato,

a unidade estrutural b) sendo representado pelas seguintes fór-
5 mulas gerais (IIa) ou (IIb):



(IIa)

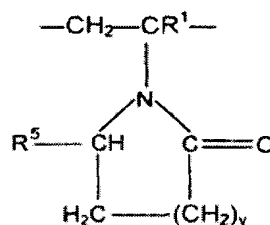


(IIb)

em que

Q é idêntico ou diferente e é representado por hidrogênio e/ou -
CHR²R⁵,

R¹, R² e R³ têm, cada um, os significados mencionados acima,
10 com a condição de que, onde Q não é hidrogênio, R² e R³ na fórmula geral
(IIb) juntos podem representar um grupo metileno -CH₂-(CH₂)_y-, tal que a
fórmula geral (IIb) esteja presente de acordo com a seguinte estrutura:



em que

R⁵ é idêntico ou diferente e é representado por um átomo de hi-
15 drogênio, um radical C₁- a C₄-alquila, um grupo carboxila e/ou um grupo car-
boxilato -COOM_k, y sendo idêntico ou diferente e sendo representado por um
número inteiro de 1 a 4, e M e k, tendo, cada um, os mesmos significados
mencionados acima,

a unidade estrutural c) sendo representada pela fórmula geral
20 (III):



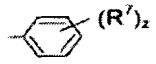
em que

U é idêntico ou diferente e é representado por $-\text{COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^6$, e/ou $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^6$,

m é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro entre 2 e 4,

n é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro entre 1 e 200,

p é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro entre 0 e 20,

10 R^6 é idêntico ou diferente e é representado por ,

R^7 é idêntico ou diferente e é representado por hidrogênio, um grupo C_1 - a C_6 -alquila e/ou um grupo arilalquila com um radical C_1 - a C_{12} -alquila e o radical C_6 - a C_{14} -arila,

15 z é idêntico ou diferente e é representado por um número inteiro entre 1 e 3 e

R^1 tem o significado mencionado acima.

2. Copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a unidade estrutural a) origina-se da polimerização de uma ou mais das espécies de monômero cloreto de [2-(acrilóilóxi)etil] trimetilamônio, cloreto de [2-(acrilóilamino)etil]trimetilamônio, metossulfato de [2-(acrilóilóxi)etil]trimetilamônio, cloreto ou metossulfato de [2-(metacrilóilóxi)etil] trimetilamônio, cloreto de [3-(acrilóilamino)propil]trimetilamônio, cloreto de [3-(metacrilóilamino)propil]trimetilamônio, betaína de N-(3-sulfopropil)-N-metilacrilóiloxietil-N,N'-dimetilamônio, betaína de N-(3-sulfopropil)-N-metacrilamidopropil-N,N'-dimetilamônio e/ou betaína de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpirinídio.

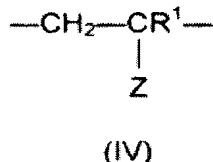
3. Copolímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a unidade estrutural b) origina-se da polimerização de uma ou mais das espécies de monômero acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-ciclo-hexilacrilamida, N-benzilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-terc-butilacrilamida, etc. Exemplos de monômeros como base para a estrutura (IIb) são N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactam e/ou

ácido N-vinilpirrolidona-5-carboxílico.

4. Copolímero de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a unidade estrutural c) origina-se da polimerização de uma ou mais das espécies de monômero metacrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100, acrilato de triestirilfenol polietileno glicol-1100, triestirilfenol polietileno glicol-1100-monovinil éter, triestirilfenol polietileno glicol-1100-viniloxibutil éter e/ou bloco de triestirilfenol polietileno glicol-propileno glicol alil éter.

5. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que as unidades estruturais a) estejam presentes em uma quantidade de 15 a 50% em mol, b) em uma quantidade de 30 a 75% em mol e c) em uma quantidade de 0,03 a 1% em mol.

6. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, contendo até 5% em mol, preferivelmente de 0,05 a 3% em mol, de uma unidade estrutural d) que é representada pela fórmula geral (IV):



em que

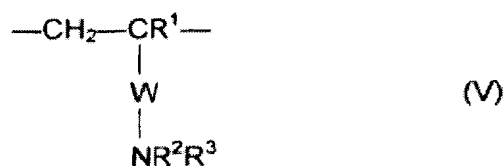
Z é idêntico ou diferente e é representado por $\text{---COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{---R}^8$ e/ou $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{---R}^8$,

R⁸ é idêntico ou diferente e é representado por hidrogênio e/ou C₁- a C₄-alquila, e R¹, m, n e p têm os significados mencionados em cada caso acima.

7. Copolímero de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a unidade estrutural d) origina-se da polimerização de um ou mais das seguintes espécies de monômero: alilpolietileno glicol-(350 a 2.000), metilpolietileno glicol-(350 a 3.000) monovinil éter, polietileno glicol-(500 a 5.000) viniloxibutil éter, bloco de polietileno glicol-propileno glicol-(500 a 5.000) viniloxibutil éter, bloco de metilpolietileno glicol-propileno glicol alil

éter, metacrilato de metilpolietileno glicol-750, metacrilato de polietileno glicol-500, metilpolietileno glicol-2000 monovinil éter e/ou bloco de metilpolietileno glicol-propileno glicol alil éter.

8. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, contendo até 40% em mol, preferivelmente de 0,1 a 30% em mol, de uma unidade estrutural e) que é representada pela fórmula geral (V):



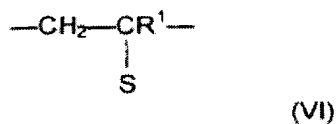
em que

W é idêntico ou diferente e é representado por $\text{---CO---O(CH}_2\text{)}_x\text{---}$ e/ou $\text{---CO---NR}^2\text{---(CH}_2\text{)}_x\text{---}$ e

- 10 R^1 , R^2 e R^3 e x têm, cada um, os significados mencionados acima.

9. Copolímero de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a unidade estrutural e) origina-se da polimerização de uma ou mais das seguintes espécies de monômero: [3-(metacriloilamino)propil] dimetilamina, [3-(acriloilamino)propil]dimetilamina, [2-(metacriloilóxi)etil] dimetilamina, [2-(acriloilóxi)etil]dimetilamina, [2-(metacriloilóxi)etil]dietilamina e/ou [2-(acriloilóxi)etil]dietilamina.

10. Copolímero de acordo com as reivindicações de 1 a 9, contendo até 20% em mol, preferivelmente de 0,1 a 10% em mol, de uma unidade estrutural f) que é representada pela fórmula estrutural (VI):



em que

S é idêntico ou diferente e é representado por ---COOM_k , e M, k e R^1 têm, cada um, os significados mencionados acima.

11. Copolímero de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a unidade estrutural f) origina-se da polimerização de uma

ou mais das seguintes espécies de polímero: ácido acrílico, acrilato de sódio, ácido metacrílico e/ou metacrilato de sódio.

12. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, com um número médio de peso molecular de 50.000 a 20.000,000.

13. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, que têm regiões ramificadas e/ou reticuladas.

14. Processo para a preparação de um copolímero como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, por polimerização na fase aquosa, por polimerização por radicais livre na emulsão inversa ou por polimerização por radicais livres na suspensão inversa.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a polimerização por radical livre seja efetuada como uma polimerização em gel na fase aquosa.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que a polimerização por radical livre seja efetuada na presença de um agente de reticulação.

17. Uso de um copolímero como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, como uma mescla para sistemas de material de construção aquosos que contêm ligantes hidráulicos, em particular, cimento, cal, gesso ou anidrito.

18. Uso de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o ligante hidráulico esteja presente como uma composição de argamassa seca, em particular, como adesivo de ladrilho ou molde de gesso.

19. Uso de acordo com a reivindicação 17 ou 18, que é efetuado em combinação com derivados de polissacarídeo não-iônicos.

20. Mistura polimérica contendo
 α) o copolímero como definido em qualquer uma das reivindicações e
 β) um tensoativo aniônico que é representado pelas fórmulas gerais

(VII) J-K

ou

(VIII) T-B-K,

J e T cada um representando a parte hidrofóbica do tensoativo,
5 K sendo um grupo funcional aniônico, T representando uma parte hidrofóbica do tensoativo, e B sendo um grupo espaçador,

J sendo representado por um radical de hidrocarboneto alifático com de 8 a 30 átomos de C, um radical de hidrocarboneto cicloalifático com de 5 a 8 átomos de C ou um radical arila com de 6 a 14 átomos de C,

10 K sendo representado por $-\text{SO}_3\text{M}_k$, $-\text{OSO}_3\text{M}_k$, $-\text{COOM}_k$ ou $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{OM}_k$,

M e k cada um com o significado mencionado acima,

T sendo representado por um radical de hidrocarboneto alifático com de 8 a 30 átomos de C, um radical de hidrocarboneto cicloalifático com de 5 a 8 átomos de C ou um radical arila com de 6 a 14 átomos de C ou R^6 ,

B sendo representado por $-\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-$ e

K, R^6 , m e n cada um com os significados mencionados acima.

21. Mistura polimérica de acordo com a reivindicação 20, incluindo de 80 a 99% em peso do copolímero e de 1 a 20% em peso do tensoativo aniônico.

22. Mistura polimérica de acordo com as reivindicações 20 a 21, caracterizada pelo fato de que o tensoativo aniônico de acordo com a fórmula geral (VII) está presente como alcanossulfonato, arilsulfonato, alfa-olefinassulfonato ou alquilfosfato ou como um sal de ácido graxo, e o tensoativo aniônico da fórmula geral (VIII) como sulfato de alquil éter.

23. Uso de uma mistura polimérica como definido em qualquer uma das reivindicações 20 a 22 como uma mescla para sistemas de material de construção aquosos que contêm ligantes hidráulicos.

24. Uso de acordo com a reivindicação 22, que é efetuado em combinação com derivados de polissacarídeo não-iônicos.

RESUMO

Patente da Invenção: **"COPOLÍMEROS CATIÔNICOS HIDROFOBICAMENTE MODIFICADOS"**.

5 A presente invenção refere-se a um copolímero catiônico hidrofobicamente modificado que inclui pelo menos três unidades estruturais. A retenção de água em sistemas de material de construção aquosos com base em ligantes hidráulicos, como cimento, pode ser melhorada grandemente especialmente em combinação com o uso de tensoativos aniônicos e até mesmo no evento de altos pesos de sal.