



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 312 967**

51 Int. Cl.:

**B01F 17/00** (2006.01)

**C08F 220/04** (2006.01)

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 220/08** (2006.01)

**C04B 24/26** (2006.01)

**C04B 24/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04714349 .0**

96 Fecha de presentación : **25.02.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1599281**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54

Título: **Dispersante polímero como agente fluidificante de composiciones de ligante hidráulico y procedimiento de preparación del mismo.**

30

Prioridad: **03.03.2003 FR 03 02576**

73

Titular/es: **Cray Valley S.A.**  
**12, place de l'Iris - La Défense 2**  
**92400 Courbevoie, FR**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2009**

72

Inventor/es: **Hidalgo, Manuel;**  
**Bensarsa, Djamel;**  
**Pabon, Martial;**  
**Giberti, Fabio y**  
**Corpart, Jean-Marc**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2009**

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 312 967 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Dispersante polímero como agente fluidificante de composiciones de ligante hidráulico y procedimiento de preparación del mismo.

La presente invención se refiere a dispersantes polímeros utilizables entre otras aplicaciones, como agentes fluidificantes de compuestos de ligantes hidráulicos, un procedimiento específico de preparación y a otras utilizaciones como dispersantes.

La utilización de fluidificantes o de dispersantes en las suspensiones de ligantes hidráulicos minerales como el cemento es bien conocida y ampliamente extendida en las industrias del ramo y, en particular, en la del hormigón. Una categoría de fluidificantes que ha pasado a ser habitual en la preparación de pastas a base de cemento es la de los elevados reductores de agua, igualmente llamados súper plastificantes. Estos fluidificantes o dispersantes permiten conferir a la pasta un comportamiento más fluido que en caso de su ausencia y asimismo permiten prolongar en el tiempo esta fluidez. Además, su utilización permite limitar la cantidad de agua incorporada en el medio (de donde procede la denominación "elevados reductores de agua"), cuando tiene lugar la preparación de la pasta que contiene el ligante hidráulico mineral, lo que tiene como consecuencia directa una mejora de las propiedades mecánicas del material final una vez endurecido. Estos tres efectos (reducción del agua, mantenimiento de la reología y mejora de las propiedades mecánicas del material final) son perseguidos en la actualidad en proporciones variables según la aplicación que se desea dar al material a base del ligante hidráulico mineral. Los mecanismos de acción de estas moléculas fluidificantes han sido descritos en publicaciones tales como el libro editado por Jacques BARON y Jean-Pierre OLLIVIER, *Les bétons, Bases et données pour leur formulation* (Paris: Editions Eyrolles, 1999) (Hormigones, bases y datos para su formulación). Desde el punto de vista estructural, los súper plastificantes pertenecen a una de las dos familias químicas siguientes:

A) *Familia de los polímeros sulfonados*

Desde hace mucho tiempo el efecto dispersante de los ligno-sulfonatos es conocido en la industria del hormigón. Por este hecho, los polímeros sintéticos de estructura parecida, tales como los condensados de naftalenos sulfonados y de formaldehído (polinaftaleno sulfonado) y los condensados de melamina sulfonada y formaldehído (polimelamina sulfonada) constituyen todavía en la actualidad una parte importante de los súper plastificantes utilizados para los ligantes a base de cemento. No obstante, la capacidad dispersante de esta familia de compuestos ha sido superada ampliamente por nuevos polímeros sintéticos que pertenecen a la familia de aparición más reciente.

B) *Familia de los policarboxilatos*

Desde hace unos 20 años, esta familia ha invadido progresivamente el mercado de los súper plastificantes, puesto que permite obtener y con mucha diferencia, mejores resultados en términos de reducción de agua. Dicho de otro modo, los policarboxilatos permiten las mayores fluideces de pastas de cemento para una relación de agua con respecto al cemento determinada (E/C). Los súper plastificantes policarboxilatos son polímeros ramificados cuya cadena principal comporta grupos carboxílicos y cuyas cadenas laterales más largas comportan frecuentemente secuencias del tipo de poliéter (tales como el polióxido de etileno). Los policarboxilatos deben su gran efecto dispersante de partículas minerales a una parte cargada de su molécula (en medio alcalino como el de las pastas de cemento) alrededor de la cadena principal, así como las cadenas laterales no iónicas, más o menos largas y capaces de aportar una dispersión por efecto de repulsión estática.

Entre los policarbonatos más utilizados se encuentran los obtenidos a través de la copolimerización de ácidos carboxílicos insaturados y de los (meta)acrilatos de (metoxi) polietilén glicol. Otros monómeros, tales como los ésteres acrílicos, el estireno, monómeros sulfonados, derivados maléicos/fumáricos, entre otros, pueden formar parte igualmente de la estructura de estos policarboxilatos.

Cualquiera que sea su estructura, los policarboxilatos son generalmente copolímeros (en los que más de un monómero es utilizado en su síntesis) de masa molecular relativamente reducida, soluble o dispersable en el agua. El control de su masa molecular durante la síntesis requiere frecuentemente la utilización de un agente de transferencia de cadena que pasa a ser un ingrediente importante de la fórmula de polimerización. Los agentes de transferencia (también llamados limitadores de cadena) más utilizados en polimerización radical son compuestos de la familia de los tioles, siendo el enlace -S-H una fuente reconocida de hidrógenos lábiles capaces de terminar cadenas en crecimiento, permitiendo además el reinicio de nuevas cadenas a partir del radical S•. No obstante, cuando los súper plastificantes policarboxilatos son sintetizados por un procedimiento de polimerización radical en solución acuosa resulta necesario utilizar agentes de transferencia con una hidrofilia considerable (ver hidrosolubles) que les hace compatibles con el procedimiento. No es sorprendente, por lo tanto, encontrar en la técnica anterior indicaciones sobre la utilización de los compuestos tiólicos hidrofílicos. Así, por ejemplo, EP 753 488 (Nipon Shokubai & Sandoz) muestra la utilización de tioles portadores de una función ácida o alcohol. El documento EP 976 769 (Atofina) por su parte, reivindica la utilización de un tiol específico, el mercaptopropil-trimetoxisilano. Otros agentes de transferencia distintos a los tioles han sido utilizados también en las familias químicas de los aldehídos (formaldehído, acetaldehído,...), alcoholes (isopropanol,...), aminas (hidroxilaminas, ...), derivados fosforados (tales como H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> o sus sales), pero su eficacia es frecuentemente menor con respecto a los tioles, de donde procede la necesidad de utilizar las combinacio-

## ES 2 312 967 T3

nes de agentes de transferencia de manera que se limite la longitud media de las cadenas de los súper plastificantes a valores compatibles con los rendimientos óptimos, por ejemplo en la reducción de agua.

La utilización necesaria de agentes de transferencia para limitar la masa molecular (o longitud de cadena) de los copolímeros policarboxilados obtenidos en solución acuosa no se encuentra libre de inconvenientes. Entre ellos se pueden citar los siguientes:

- Los problemas de olor que se transmiten a los productos, por ejemplo, en la utilización de tioles, ciertos aldehídos o incluso ciertas aminas.
- Los problemas de higiene industrial relacionados con la utilización de compuestos tóxicos tales como ciertos tioles, formaldehído, etc.
- El impacto económico sobre el producto, teniendo en cuenta que algunos de estos compuestos son costosos y/o deben ser utilizados en proporciones relativamente importantes. Este es el caso, por ejemplo del mercaptopropil-trimetoxi-silano.
- La falta de eficacia en el control de las masas moleculares de ciertos compuestos, lo que obliga a dosificarlos en gran cantidad o a combinarlos con otros agentes de transferencia, complicando, por lo tanto, el procedimiento de síntesis.

La solicitante ha descubierto que es posible paliar todos estos inconvenientes con los rendimientos de aplicación, como mínimo, idénticos o mejorados por la utilización de un sistema de control de las masas moleculares interviniendo simultáneamente en las etapas de cebado y de transferencia radical, lo que es uno de los objetivos de la invención, y por la utilización de un procedimiento específico que constituye otro objetivo de la invención. Los súper plastificantes obtenidos utilizando el sistema de control de masas moleculares que es objeto de la invención según el procedimiento específico que es igualmente objeto de la misma, presentan de manera notable un excelente compromiso entre los tres efectos citados anteriormente de elevada reducción de agua, mantenimiento de la reología y propiedades mecánicas finales impartidos a las pastas de cemento. Los súper plastificantes policarboxilados para ligantes hidráulicos minerales, obtenidos de esta manera, son igualmente un objetivo de la invención.

Por lo tanto, el primer objetivo de la invención se refiere a un dispersante polímero que tiene el comportamiento de agente fluidificante o súper plastificante obtenido por un procedimiento específico.

El procedimiento específico de preparación de ese dispersante es el segundo objetivo de la invención.

Otro objetivo de la invención se refiere a un compuesto dispersante que comprende, como mínimo, un dispersante definido según la invención.

La invención, cubre por lo tanto, una dispersión acuosa de polímero (látex) que comprende, como mínimo, un dispersante definido según la invención, y por lo menos el dispersante obtenido según el procedimiento específico, definido según la invención o, como mínimo, un dispersante presente en un compuesto de dispersante tal como se define según la invención.

La invención se refiere igualmente a un compuesto de ligante hidráulico mineral como pastas de cemento (revoco, mortero, hormigón) o una composición de pastas de partículas minerales o una composición de pasta pigmentaria o una composición de dispersión acuosa de polímero, comprendiendo estas composiciones, como mínimo, un dispersante definido según la invención.

Igualmente, se comprenden en la invención la utilización de los dispersantes según la invención como agentes fluidificantes o plastificantes para pastas acuosas comprendiendo un ligante hidráulico o como dispersantes para pastas pigmentarias o para dispersiones acuosas de polímeros.

Finalmente, forman parte de la invención preparaciones específicas a base de ligantes hidráulicos minerales y los objetos endurecidos obtenidos a partir de éstos.

Según un elemento esencial de la invención, los agentes clásicos de transferencia de cadena utilizados frecuentemente para la síntesis de policarboxilatos en el medio acuoso son sustituidos, según la invención, por un sistema de control de las masas moleculares que comprende dos tipos de sustancias químicas esenciales, a saber: por una parte, un agente oxidante productor de radicales libres y por otra, un agente reductor específico susceptible de formar un par redox con el agente oxidante y de funcionar igualmente en condiciones precisas, como un agente de transferencia (limitador de cadena). Esta sustitución permite paliar los inconvenientes ya citados asociados a los sistemas de control de masas moleculares utilizados habitualmente (por ejemplo, los mercaptanos) para la síntesis de súper plastificantes policarboxilatos por polimerización radical en medio acuoso.

La síntesis de súper plastificantes policarboxilatos utilizando este sistema de control de masas moleculares se hace según un procedimiento específico de polimerización radical en solución acuosa, que forma igualmente el objeto de la invención. Este procedimiento se caracteriza entre otros, por la adición semi-continua de una alimentación de monó-

## ES 2 312 967 T3

meros y una alimentación de oxidantes introducidos a pie de la cuba en un reactor a la temperatura de polimerización; según el modo de introducción escogido por el reductor (ver más adelante), el pie de la cuba puede contener solamente agua o asimismo una solución acuosa diluida del reductor. Otra característica de este procedimiento consiste, precisamente, en la forma en la que el reductor es introducido en el reactor: en efecto, éste puede ser introducido a través de una alimentación semi-continua a pie de la cuba tal como los monómeros y el oxidante o entonces puede ser introducido en su totalidad en el pie de cuba que por este hecho está constituido por una solución acuosa diluida del reductor. Cuando el reductor es introducido en forma de alimentación semi-continua como el oxidante y los monómeros son todavía posibles dos variantes: se puede introducir en solución acuosa, separadamente de las otras dos alimentaciones o también mezclada (disuelta) en los monómeros. La introducción del reductor en el pie de la cuba (o en alimentación semi-continua) y la adición simultánea de las alimentaciones de monómero y de oxidante constituye una forma preferente de este procedimiento, puesto que según esta modalidad y con respecto a otros casos de figura (por ejemplo introducción del oxidante en el pie de la cuba y alimentación semi-continua del reductor y de los monómeros), el control de las masas moleculares es significativamente más eficaz y los rendimientos de los súper plastificantes obtenidos en este modo son significativamente mejores, especialmente en lo que respecta al efecto reductor del agua sobre los preparados de cemento. Asimismo, entre las dos formas posibles de introducción del reductor, la adición de la totalidad en el pie de la cuba del reactor es la modalidad preferente por su simplicidad.

El primer objetivo de la invención consiste en un dispersante polímero de tipo policarboxilato que comprende como mínimo un copolímero obtenido a partir de un compuesto de monómeros que comprende:

A) de 40 a 95%, preferentemente de 50 a 90% y más preferentemente de 65 a 80% en moles de unidades derivadas como mínimo de un monómero carboxílico insaturado.

B) de 5 a 60%, preferentemente de 10 a 50% y más preferentemente de 15 a 35% en moles de unidades derivadas como mínimo de un monómero de ester acrílico o metacrílico conteniendo una cadena de polieter.

C) de 0 a 20%, preferentemente de 0,5 a 10% y más preferentemente de 1 a 5% en moles de unidades como mínimo de un tercer monómero seleccionado entre: ester acrílico o ester metacrílico o acrilamida o derivado de acrilamida o monómero vinil aromático o su derivado sulfonado y preferentemente como vinil aromático el estireno o un derivado estirénico sulfonado.

Y teniendo dicho copolímero una distribución de masas moleculares controladas que se puede obtener por un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

1) Polimerización en solución acuosa a una temperatura comprendida entre 70 y 95°C, preferentemente de 70 a 80°C con un sistema de cebado y de transferencia que comprende:

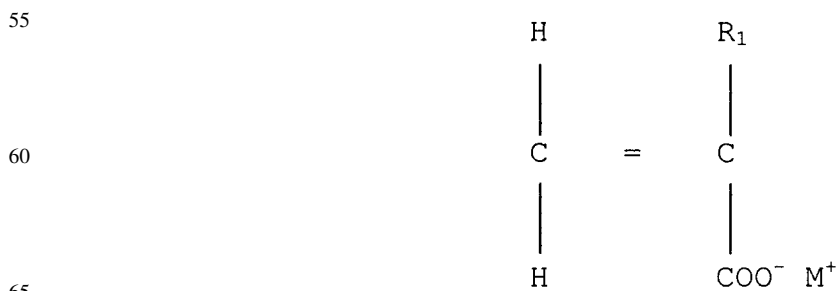
D) un agente oxidante, preferentemente seleccionado entre el persulfato potásico o amónico o sódico.

E) un agente reductor que desempeña además el papel de agente de transferencia, seleccionado entre las sales de metabisulfito, preferentemente metabisulfito sódico o potásico, en ausencia de cualquier otro agente de transferencia y en una cantidad tal que la relación molar monómeros/reductor no supere 50, preferentemente que no supere 40 y más preferentemente que no supere 32.

2) Adición de forma semi-continua del oxidante y de la mezcla de monómeros en un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas.

3) Introducción del reductor en el pie de cuba antes del inicio de la adición del oxidante y de los monómeros o bien de forma semi-continua mezclado con los monómeros de forma semi-continua con alimentación separada de estos y del oxidante.

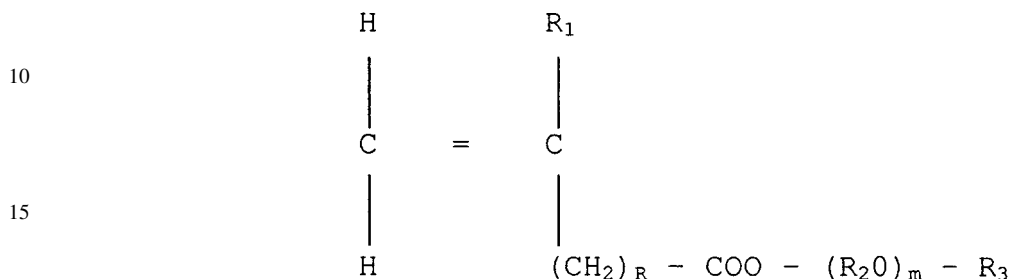
El monómero carboxílico insaturado puede adoptar la siguiente fórmula general:



## ES 2 312 967 T3

siendo  $R_1$  H o  $CH_3$ , y siendo  $M^+$  un catión seleccionado entre:  $H^+$  (forma ácida no neutralizada) o amonio o un catión metálico a partir de metales que pertenecen a los grupos IA, IIA. El monómero carboxílico insaturado A) preferente es el ácido metacrílico o acrílico y más preferentemente ácido metacrílico. El monómero de ester acrílico o metacrílico B) que contiene una cadena de polieter puede adoptar la formula general:

5



20

siendo  $R_1$  H o  $CH_3$ , siendo n un entero igual a 0, 1 o 2,  $R_2$  es un grupo alquilo saturado que comprende 2, 3 o 4 átomos de carbono, m es un entero de valor comprendido entre 7 y 50 y siendo  $R_3$  H o un grupo alquileo saturado que comprende 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono.

25

El monómero de ester acrílico o metacrílico B) preferente es el metacrilato de metoxy polietileno glicol comprendiendo la cadena de polieter m motivos etoxy comprendidos entre 20 y 48.

30

Cuando existe el tercer monómero, puede ser seleccionado entre el acrilato de etilo o acrilato de metilo o el metacrilato de metilo o estireno.

El agente oxidante preferente es el persulfato amónico y el agente reductor preferente es el metabisulfito sódico.

35

La relación molar monómero/agente oxidante no debe superar preferentemente 60, preferentemente varía de 10 a 40 y más preferentemente varía entre 20 y 40.

La relación molar monómeros/agente reductor no debe superar preferentemente 40, preferentemente varia de 10 a 40 y más preferentemente de 16 a 32.

40

Según condiciones especialmente preferentes el agente oxidante es el persulfato amónico y el agente reductor el metabisulfito sódico y la relación molar monómero/metabisulfito varía de 16 a 32 y la relación molar monómero/persulfato varia de 20 a 40. La temperatura de polimerización varía de 70 a 95°C y preferentemente y de 70 a 80°C.

45

El segundo objetivo de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un dispersante tal como se ha definido según la invención que comprende las siguientes fases:

1) polimerización en solución acuosa a una temperatura comprendida entre 70 y 95°C y preferentemente de 70 a 80°C de una mezcla de monómeros que comprende:

50

A) de 40 a 95%, preferentemente de 50 a 90% y más preferentemente de 65 a 80% en moles de unidades derivadas como mínimo de un monómero carboxílico insaturado.

55

B) de 5 a 60%, preferentemente de 10 a 50% y más preferentemente de 15 a 35% en moles de unidades derivadas como mínimo de un monómero de ester acrílico o metacrílico conteniendo una cadena de polieter.

60

C) de 0 a 20%, preferentemente de 0,5 a 10% y más preferentemente de 1 a 5% en moles de unidades como mínimo de un tercer monómero seleccionado entre: ester acrílico o ester metacrílico o acrilamida o derivado de acrilamida o monómero vinil aromático o su derivado sulfonado y preferentemente como vinil aromático el estireno o un derivado estirenico sulfonado.

D) un agente oxidante, preferentemente seleccionado entre el persulfato potásico o amónico o sódico.

65

E) un agente reductor, que desempeña además el papel de agente de transferencia, seleccionado entre las sales de metabisulfito, preferentemente metabisulfito sódico o potásico, en ausencia de cualquier otro agente de transferencia y en una cantidad tal que la relación molar monómeros/reductor no supere 50, preferentemente que no supere 40 y más preferentemente que no supere 32.

## ES 2 312 967 T3

2) Adición de forma semi-continua del oxidante y de la mezcla de monómeros en un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas.

3) Introducción del reductor en el pie de cuba antes del inicio de la adición del oxidante y de los monómeros o bien de forma semi-continua mezclado con los monómeros de forma semi-continua con alimentación separada de estos y del oxidante.

El dispersante de la invención puede ser utilizado tal como se ha obtenido según el procedimiento de preparación en medio acuoso o bien en forma de compuesto de dispersante, más particularmente compuesto acuoso que contiene como mínimo dicho dispersante. El extracto seco en peso de la solución acuosa puede variar entre 5 y 60% preferentemente de 30 a 45%.

Otro objetivo de la invención se refiere a un compuesto de ligante hidráulico mineral o compuesto de pastas de partículas minerales o compuesto de pasta pigmentaria o compuesto de dispersión acuosa de polímero que comprende como mínimo un dispersante tal como se define según la invención.

Como compuestos de ligantes hidráulicos, se pueden citar: revoco (compuesto de agua y cemento), mortero (compuesto de agua, cemento y arena) y hormigón (compuesto de agua, cemento, arena y cantos rodados o áridos). Como partículas minerales, se pueden citar: el carbonato cálcico y partículas de cerámicas. Como pigmentos convenientes para pasta pigmentaria acuosa, se pueden citar: el dióxido de titanio y los pigmentos orgánicos.

Más particularmente, la invención hace referencia a compuestos de ligante hidráulico mineral como revoco, mortero, hormigón con una relación agua/cemento de 0,2 a 1 preferentemente de 0,3 a 0,8 y más preferentemente de 0,5 a 0,6 y una relación dispersante/cemento de 0,05/100 a 20/100 y preferentemente de 0,05/100 a 15/100 y más particularmente de 0,05/100 a 5/100.

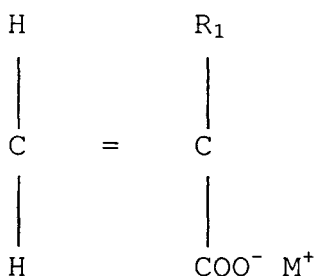
De manera más específica, se hace referencia a preparados a base de ligantes hidráulicos minerales que comprenden los dispersantes de la invención o la cantidad de copolímero utilizado, expresada en porcentaje en peso seco de copolímero con respecto al cemento, con una variación de 0,05 a 15% y preferentemente de 0,05 a 5%. Estos preparados pueden comprender además tensoactivos, aditivos anti-arrastre de aire, anti-espumantes, suavizantes, retardantes o aceleradores de fraguado o "fillers" (cargas) o bien biocidas u otros aditivos convencionales.

Otro objetivo de la invención se refiere a la utilización de los dispersantes de la invención como agentes fluidificantes o plastificantes de pastas acuosas que comprenden un ligante hidráulico, preferentemente a base de cemento (revoco, mortero, hormigón) o como dispersantes para pastas pigmentares o para dispersiones acuosas de polímeros o de resinas.

Un objeto de la invención se refiere a los artículos fraguados o endurecidos obtenidos a partir de compuestos o preparados de ligante hidráulico que contiene como agente fluidificante como mínimo un dispersante según la invención.

Los súper plastificantes policarboxilados obtenidos utilizando el sistema de control de masas moleculares y el procedimiento de polimerización de la invención se preparan haciendo polimerizar los monómeros siguientes:

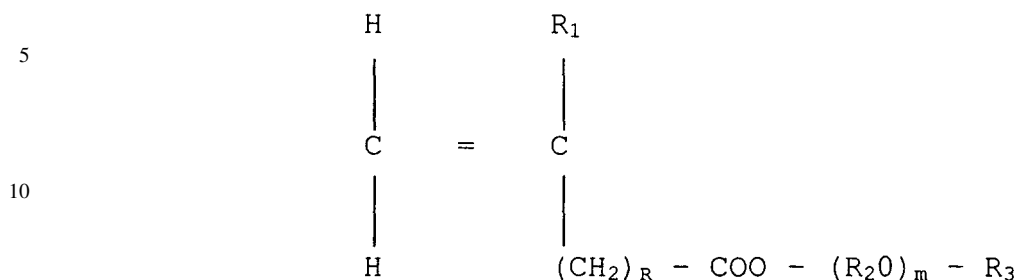
A) Un monómero carboxílico de fórmula general:



siendo  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$ , y siendo  $\text{M}^+$  es  $\text{H}^+$  (forma ácida no neutralizada) o un catión que pertenece a los grupos IA, IIA o amonio.

## ES 2 312 967 T3

B) Un monómero ester acrílico o metacrílico que contiene una cadena lateral de polieter de formula general:



siendo  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$ , n un entero que puede ser igual a 0, 1 o 2, siendo  $\text{R}_2$  un grupo alquileo saturado que comprende 2, 3 o 4 átomos de carbono, m es un entero comprendido entre 7 y 50 y  $\text{R}_3$  es H o un grupo alquileo saturado que comprende 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono

C) Eventualmente, un tercer monómero que puede ser un ester acrílico o metacrílico, acrilamida, un derivado de acrilamida, estireno o un derivado estirénico sulfonado.

Entre los agentes oxidantes D) productores de radicales libres que sirven para el cebado de la polimerización radical y que constituyen el oxidante del par redox utilizado para controlar las masas moleculares según la invención, se pueden citar los persulfatos (de sodio, amonio o potasio). El agente reductor E) del par redox que permite el control de las masas moleculares, según la invención es el metabisulfito sódico o potásico. Para que el metabisulfito sódico o potásico desempeñe eficazmente su papel en el cebado de la polimerización radical y en el control de las masas moleculares debe tener una pureza superior a 96% y preferentemente superior a 97%. El oxidante del par redox que permite el control de las masas moleculares, debe ser utilizado preferentemente en proporciones bien definidas indicadas por la relación molar monómeros/oxidante que preferentemente no debe superar el valor 60 y más preferentemente varía de 10 a 40 y todavía de modo más preferente varía entre 20 y 40. El reductor de este mismo par redox debe intervenir igualmente de forma preferente en la composición de polimerización en proporciones precisas indicadas por la relación monómeros/reductor que preferentemente no deben superar el valor 40 y más preferentemente variar entre 10 y 40 y todavía de modo más preferente variar entre 16 y 32.

Los polímeros súper plastificantes policarboxilados de la invención son sintetizados en polimerización en solución acuosa cuyo extracto seco final después de la polimerización puede variar de 5 a 60% en peso y preferentemente de 30 a 45% en peso. Los monómeros pueden igualmente ser mezclados antes de su introducción en el reactor de polimerización. Las proporciones respectivas de los tres tipos de monómeros antes indicados A, B y C pueden ser definidos por su porcentaje molar con respecto al número total de moles del monómero. Por lo tanto, las concentraciones del monómero carboxílico (A) deben variar entre 40 y 95% en moles, preferentemente de 50 a 90% en moles y más preferentemente de 65 a 80%; el monómero de ester acrílico o metacrílico que contiene la cadena lateral de polieter (B) debe estar presente en esta composición en concentraciones comprendidas entre 5 y 60% en moles preferentemente de 10 a 50% en moles y más preferentemente de 15 a 35%, pudiendo variar las concentraciones del tercer monómero (C) entre 0 y 20% en moles, preferentemente de 0,5 a 10% en moles y más preferentemente de 1 a 5%.

El procedimiento de polimerización que constituye uno de los objetos de la invención se desarrolla del modo siguiente en lo que respecta a la modalidad con el reductor en el pie de la cuba:

1) El reactor es cargado de agua desmineralizada y se calienta a una temperatura de polimerización comprendida entre 70 y 95°C y preferentemente de 70 a 80°C. Esta temperatura, que será mantenida constante, es uno de los puntos importantes del procedimiento. Este sector de temperaturas contrasta con las temperaturas de polimerización habituales cuando el par persulfato/metabisulfito es utilizado, como en la solicitud de patente EP 753 488 (Nippon Shokubai & Sandoz) o la temperatura de polimerización debe ser mantenida a valores más bajos (preferentemente entre 20 y 52°C). Durante este tiempo, una mezcla de los monómeros de tipo A y B (eventualmente C) es preparada igual que las soluciones acuosas del agente oxidante (persulfato) y del agente reductor (metabisulfito).

2) La totalidad de la solución del agente reductor es ajustada en el reactor que contiene el agua desmineralizada (pie de la cuba) a la temperatura de polimerización y se efectúa el cebado de las alimentaciones separadas hacia el reactor de la mezcla de monómeros y de 80% en peso de la solución acuosa del agente oxidante. La presencia de cualquier agente reductor en el reactor a la temperatura de polimerización en el momento del inicio de la añadidura de los monómeros y del agente oxidante, es un punto muy importante del procedimiento según la invención puesto que ello permite obtener copolímeros súper plastificantes con muy buen compromiso de los rendimientos.

3) La alimentación semi-continua de los monómeros y de la solución de agente oxidante (80% en peso del total de la solución de oxidante preparada) al reactor es mantenido durante el tiempo comprendido entre 1 y 4 horas y preferentemente entre 1,5 y 3 horas. Al final de la adición, el medio reactivo se deja en cocción durante 15 minutos.

## ES 2 312 967 T3

4) Al final de los 15 minutos después de la adición de los monómeros, se añade el 20% en peso restante de la solución de agente oxidante en una sola vez en el reactor y la cocción es mantenida durante 45 minutos adicionales.

5) Al final de los 45 minutos, tal como se ha indicado anteriormente, la solución de copolímero es enfriada y eventualmente neutralizada con un agente alcalino soluble en el agua tal como sosa, potasa, amoníaco, etc. de manera que se ajuste el pH de la solución a un valor próximo a 6 o 7.

### Mediciones de los rendimientos de los productos

10 Los rendimientos de los productos son determinados a través de pruebas realizadas sobre formulaciones modelo de enlucido (cemento + agua), morteros (cemento + arena + agua) o hormigón (cemento + gránulos finos y grandes + agua). Estas formulaciones de la prueba se simplifican en general al máximo, de manera tal que se pueden utilizar frecuentemente aditivos para las aplicaciones finales tales como biocidas, cargas inertes, tensoactivos o inhibidores de la absorción de aire, retardantes o acelerantes de fraguado quedan excluidos sin que ello comprometa en modo alguno la validez de la evaluación. Esta es efectuada, además, en todos los casos de manera comparativa (por ejemplo, con relación a un producto comercial o a un producto conocido).

20 La prueba de evaluación más utilizada por el técnico en la materia de los ligantes hidráulicos a base de cemento es la "slump-test" que es una medición de escalonamiento o graduación de un preparado de cemento (enlucido, mortero u hormigón). Cuanto mayor sea el escalonamiento de la preparación más fluida es la preparación lo cual puede ser obtenido para un tipo de cemento determinado, por adición de: 1) más agua, lo que implica una relación agua/cemento, E/C, más elevada; 2) mayor cantidad de súper plastificante, lo que implica una relación de súper plastificante con respecto al cemento más elevada (% en peso). Para un E/C y % de súper plastificante fijos, un súper plastificante es mejor reductor de agua si el escalonamiento en el "slump-test" es superior al de la referencia. Para un escalonamiento constante en la "slump-test", un súper plastificante es más reductor de agua que la referencia si la relación E/C y/o el % en peso utilizado es una preparación de cemento son más reducidos que los utilizados con la referencia. La prueba puede ser repetida a intervalos frecuentemente regulares, de manera que se determine la evolución del escalonado con el tiempo. De modo más frecuente, esta evolución es seguida a lo largo de un periodo de 2 horas durante las cuales cuanto más lentamente disminuye el escalonamiento (o que disminuya de manera menos rápida) en mayor medida asegura el súper plastificante un buen mantenimiento de la reología.

Frecuentemente se realizan probetas con el preparado de cemento objeto de estudio de manera que se pueda seguir, después del fraguado, su comportamiento mecánico determinado por la fuerza de compresión necesaria para su rotura.

35 El control de las masas moleculares de los copolímeros súper plastificantes puede ser verificado por mediciones de masas y de distribuciones de masas moleculares según técnicas bien conocidas en la ciencia de los polímeros. Entre estas se pueden citar la cromatografía de exclusión estérica, (SEC) también conocida como cromatografía de permeación de gel (GPC). Es una técnica que una vez controlada para un sistema determinado permite un control rápido de las masas y de las distribuciones de masas moleculares.

40 Los ejemplos que se indican a continuación muestran la invención sin limitar su alcance.

#### Ejemplo 1

45 (Invención)

50 Se cargan 108 g de agua desmineralizada en un reactor de polimerización equipado de doble envolvente que permite la circulación de un fluido de transporte de calor para calentar/enfriar el sistema, una entrada que permite la introducción de una sonda para medir la temperatura del medio, una entrada que permite la introducción de nitrógeno gaseoso para expulsar el oxígeno que inhibe la reacción de polimerización, un agitador asociado a un motor que permite girar a velocidad variable, dos entradas que permiten la añadidura de aditivos y una salida de vapores conectada a un sistema de condensación/reflujo. El reactor es calentado de manera que el medio consiga una temperatura de 55°C y en este momento se pone en marcha un flujo de nitrógeno por barboteo en el agua desmineralizada. El barboteo es mantenido durante 30 minutos y bajo agitación moderada, dejando que la temperatura del medio suba hasta el objetivo de 75°C. Durante la desgasificación con nitrógeno se preparan las dos mezclas siguientes:

1) Solución acuosa de oxidante: en un recipiente apropiado, se disuelven 2,28 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 20,52 g de agua desmineralizada.

60 2) Mezcla de monómeros y reductor: en un recipiente apropiado, se mezclan 1,76 g de ácido metacrílico (ATOFINA) con 365,23 g de norsocrílico N402 (ATOFINA), [monómero metacrilato de metoxipolietilen glicol con cadena lateral de masa media 200 g/moles, en polioxido de etileno que contiene 3,05% en peso de ácido metacrílico que se tiene en cuenta para el cálculo de las proporciones molares y 40% en peso de agua que se tiene en cuenta para el ajuste del extracto final seco] y 1,48 g de metabisulfito sódico con una pureza igual o superior a 98% (PROLABO).

65 Cuando han transcurrido los 30 minutos de desgasificación y cuando la temperatura del reactor es de 75°C, la alimentación hacia el reactor de la solución acuosa de persulfato amónico y de la mezcla de monómeros y reductor es cebada con ayuda de dos bombas de dosificación cuyo caudal es ajustado para que el total de la mezcla de monómeros

## ES 2 312 967 T3

(368,47 g) y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (18,24 g de la solución) sean alimentados en el reactor en un tiempo de 2 horas y 30 minutos. Se mantiene en el barboteo de nitrógeno y la agitación. Se mantiene igualmente una agitación rigurosa en el recipiente que contiene la mezcla de monómeros/reductor, para limitar la reacción (prematura) entre el reductor y el oxígeno disuelto en la mezcla. Al final de la alimentación (2h30) el medio se deja en cocción a 75°C durante 15 minutos antes de añadir de una sola vez el resto de la solución acuosa de persulfato amónico (20% en peso) (4,56 g de solución). Después de la adición del resto de la solución de oxidante, la temperatura es mantenida en el reactor bajo nitrógeno y agitación durante 45 minutos adicionales. Al final de esta última cocción el medio es enfriado y se corta la alimentación de nitrógeno. La solución de copolímero policarboxilato obtenido de esta manera sale del reactor a una temperatura de < 40°C. El extracto seco determinado por gravimetría es de 45,5% [100x peso seco/peso de la solución)].

### *Medición de la extensión en función del tiempo, en un mortero modelo*

La solución de súper plastificante recibe como aditivo 1% de anti espuma CLEROL, con respecto al extracto seco.

Los valores de E/C y del % en peso del súper plastificante (con respecto al cemento) son fijados respectivamente a 0,54 y 0,175%.

Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo LUMBRES, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 1,994 g de solución acuosa de súper plastificante y 278,90 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

Se mezcla el agua y la solución de súper plastificante (agua de amasado). El agua de amasado es introducida en un amasador mecánico para mortero y después se añade el cemento y se mezcla a 65 revoluciones/minuto durante 30 segundos. A continuación, se añade la arena y se continúa el amasado durante otros 30 segundos a 65 revoluciones/minuto. El amasado del conjunto se continúa durante 30 segundos a 125 revoluciones/minuto después de los cual, se deja la preparación en reposo durante 90 segundos antes de amasar nuevamente durante 60 segundos a 125 revoluciones/minuto.

Esta preparación es utilizada para llenar un mini-cono de Abrams cuyas características son las siguientes:

Peso mínimo:	4 Kg.
Diámetro superior:	50 mm
Diámetro inferior:	100 mm
Altura:	150 mm

El cono es colocado sobre una placa de PVC de 50x50 cm y 1 cm de grosor humidificada con ayuda de una esponja.

El llenado se efectúa en tres veces (1/3 de la altura cada vez) y dura un total de 2 minutos. Al final de cada etapa de llenado el contenido del cono es compactado "picando" 25 veces el preparado en el interior del cono con la ayuda de una varilla metálica de 30 cm de longitud y 5 mm de diámetro. Esta operación permite eliminar las burbujas de aire.

Exactamente 2 minutos después del inicio de llenado el cono es retirado y su contenido se extiende sobre la placa de PVC. Después de 30 segundos, se determina la extensión de la masa midiendo la longitud en milímetros de dos diámetros perpendiculares de la masa redondeada o "galleta" de mortero y calculando la media de los dos (figura 1). Al tratarse de medidas de extensión de la masa en función del tiempo la preparación es recuperada después de la extensión y devuelta al amasador donde se deja en reposo y es cubierta (para impedir la vaporación de agua) hasta el momento de la medición siguiente. Antes de realizar un nuevo llenado del cono el preparado es amasado a 125 revoluciones/minuto durante 60 segundos. Las pruebas se efectúan en una sala climatizada cuya temperatura se mantiene constante a 21°C (tolerancia de más o menos 2 grados).

La tabla I presenta la evolución en el tiempo de la extensión de la masa correspondiente a la preparación de mortero que contiene el súper plastificante de este ejemplo.

La distribución de las masas moleculares de copolímero de este ejemplo ha sido determinada por cromatografía de exclusión estérica (SEC) utilizando una cadena "Waters SEC aqueuse", compuesta de una bomba WATERS 510 dotada de cabezas 610° con un gasto de 0,800 ml/min. El eluyente ha sido agua HPLC BIOSOLVE con aditivo de nitrato de litio (MERCK), filtrado a 0,45 micras y desgasificada con helio. Las columnas de separación son columnas TSK PW XL: pre-columna 2500 y a continuación columnas 6000, 2500, 3000 y 4000 situadas en un horno con efecto Pelletier JASCO regulado a 35°C. La inyección se hace por una válvula RHEODYNE tipo 7125 con inyección central, dotada de un bucle de 20 microlitros. La detección se hace por un refractómetro ERMA/VARIAN RI 4 y en modalidad de detección doble, un detector de ultravioletas UV JASCO UVILEC 100 V designado VARIAN 2050 es igualmente utilizado con una longitud de onda de 254 nm. La señal es tratada por el sistema informático que permite a través del programa PL CALIBER 7,01 de POLYMER LABORATORIES tener acceso a las masas molares medias. Las masas molares son calculadas utilizando una curva de calibrado construida con calibres de polietileno glicol, PEG. Las

## ES 2 312 967 T3

cifras se han facilitado todas ellas, por lo tanto, en equivalentes PEG. La tabla IV muestra los valores de las masas moleculares medias del copolímero de este ejemplo.

Las propiedades mecánicas de los morteros obtenidos con el súper plastificante de este ejemplo han sido determinadas en una prueba de compresión sobre probetas de 500 g a 24 horas y 7 días de la preparación de las probetas. Un mortero utilizado ha sido fabricado según la composición siguiente: 515 g de cemento CPA 42,5 R CP2 de LUMBRES, 150 g de una carga calcaría Tacon P2, 1350 g de arena normalizada 0/4 de GEM y una relación de agua/cemento de 0,583. La evaluación ha sido realizada con respecto a la referencia comercial (Glénium 27 de MBT), con una relación de súper plastificante de 0,176% en peso con respecto al cemento para el producto del ejemplo 1 y de 0,203% en peso para la referencia. La resistencia mecánica a la compresión de las probetas de mortero obtenidas con el súper plastificante de este ejemplo se ha presentado en la tabla V.

### Ejemplo 2

(Invención)

Se cargan 90 g de agua desmineralizada en un reactor de polimerización equipado de doble envolvente permitiendo la circulación de un fluido de transmisión de calor para calentar/enfriar el sistema, con una entrada que permite la introducción de una sonda para medir la temperatura del medio, una entrada que permite la introducción de nitrógeno gaseoso para eliminar el oxígeno que inhibe la reacción de polimerización, de un agitador asociado a un motor que permite el giro a una velocidad variable, dos entradas que permiten la añadidura de aditivos y de una salida de vapores relacionada al sistema de condensación/reflujo. El reactor es calentado de modo que el medio alcance una temperatura de 55°C y en este momento se inicia un flujo de nitrógeno por barboteo en agua desmineralizada. El barboteo es mantenido durante 30 minutos y con agitación moderada dejando que la temperatura del medio suba hasta el valor objetivo de 75°C. Durante la desgasificación con nitrógeno, se preparan las tres mezclas siguientes:

1) Solución acuosa de reductor: en un recipiente apropiado, se disuelven 1,48 g de metabisulfito sódico de pureza superior o igual a 98% (PROLABO) en 18 g de agua desmineralizada.

2) Solución acuosa de oxidante: en un recipiente apropiado, se disuelven 2,28 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 20,52 g de agua desmineralizada.

3) Mezcla de monómeros: en un recipiente apropiado, se mezclan 1,76 g de ácido metacrílico (ATOFINA) con 365,53 g de Nosocril N402 (ATOFINA) monómero metacrilato metoxipolietilén glicol con cadena lateral de masa media 2000 g/mol, en polioxido de etileno (referente a la composición considerada: ver nota en el ejemplo 1).

Cuando han transcurrido los 30 minutos de desgasificación y cuando la temperatura del reactor es de 75°C, la totalidad de la solución acuosa de metabisulfito sódico es añadida al reactor. Al mismo tiempo, la alimentación hacia el reactor de la solución acuosa de persulfato amónico y de la mezcla de monómeros es cebada con ayuda de dos bombas de dosificación cuyo caudal es ajustado para que el total de la mezcla de monómeros (366,99 g) y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (18,24 g de solución) sean realimentados en el reactor en un tiempo de 2 horas y 30 minutos. El barboteo de nitrógeno y la agitación se mantienen. Al final de la alimentación (2h30) el medio se deja en cocción a 75°C durante 15 minutos antes de añadir de una sola vez el resto de la solución acuosa (20% en peso) de persulfato amónico (4,56 g de solución). Después de la adición del resto de la solución de oxidante, la temperatura es mantenida con el reactor bajo nitrógeno y con la agitación durante 45 minutos suplementarios. Al final de esta última cocción, el medio es enfriado y el nitrógeno es interrumpido. La solución de copolímero de policarboxilato obtenida de este modo sale del reactor en la temperatura <40. El extracto seco determinado por gravimetría es de 44,3%.

### 50 *Medición de la extensión de la masa en función del tiempo con un mortero modelo*

Las condiciones referentes al material anti-esponjoso y las relaciones E/C son las mismas que para la evaluación del ejemplo 1.

En este caso se pesan 518,5 g de cemento de tipo LUMBRES, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,048 g de solución acuosa de súper plastificante y 279,08 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

Las mediciones de la evolución de la extensión de la masa con el tiempo se hacen tal como se ha descrito en el ejemplo 1 y figuran en la tabla I.

La distribución de las masas moleculares del copolímero de este ejemplo ha sido determinada por cromatografía de exclusión estérica (SEC) según la técnica descrita anteriormente (ejemplo 1). Las masas molares medias determinadas de este modo figuran en la tabla IV.

65

## ES 2 312 967 T3

### Ejemplo 3

(Invención)

5 Se sigue el modo de preparación descrito en el ejemplo 1, salvo que la solución acuosa de oxidante es preparada con 2,44 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 21,95 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros y reductor es preparada con 3,45 g de ácido metacrílico (ATOFINA), 361,72 g de Norsocryl N402 (ATOFINA) y 1,59 g de metabisulfito sódico con una pureza igual o superior a 98% (PROLABO).

10 Cuando han transcurrido los 30 minutos de desgasificación y la temperatura del reactor es de 75°C, se efectúa el cebado de la alimentación hacia el reactor de la solución acuosa de persulfato amónico y de la mezcla de monómeros y reductor con ayuda de dos bombas de dosificación cuyo caudal es ajustado para que el total de la mezcla de monómeros (366,76 g) y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (19,51 g de solución) serán alimentadas en el reactor en un tiempo de 2 horas y 30 minutos. El barboteo de nitrógeno y la agitación se mantienen. Una agitación rigurosa  
15 es igualmente mantenida en el recipiente que contiene la mezcla de monómeros/reductor, para limitar la reacción (prematura) entre el reductor y el oxígeno disuelto en la mezcla. Al final de la alimentación (2h30), el medio se deja en cocción a 75°C durante 15 minutos antes de añadir de una vez el resto (20% en peso) de la solución acuosa de persulfato amónico (4,88 g de solución). La adición del resto de la solución de oxidante y la continuación se realizan en las condiciones descritas en el ejemplo 1. El extracto seco es de 44,3%.

20

*Medición de la extensión de la masa en función del tiempo, en un mortero modelo*

Condiciones anti-espuma y E/C: idénticas al ejemplo 1.

25 Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo LUMBRES, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,048 g de solución acuosa de súper plastificante y 278,85 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

30 Las medidas de extensión de la masa se realizan tal como se han descrito en el ejemplo 1 y se han presentado en la tabla I.

### Ejemplo 4

(Invención)

35

Se sigue el método operativo descrito en el ejemplo 2 salvo que la solución acuosa de reductor es preparada con 2,03 g de metabisulfito sódico con una pureza superior o igual a 98% (PROLABO) en 18 g de agua desmineralizada, la solución acuosa de oxidante es preparada con 2,44 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 21,95 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros es preparada con 3,45 g de ácido metacrílico (ATOFINA) y 361,72 g de Norsocryl N402 (ATOFINA).

40

45 Cuando han transcurrido los 30 minutos de desgasificación y cuando la temperatura del reactor es de 75°C, la totalidad de la solución acuosa de metabisulfito sódico es añadida al reactor. Al mismo tiempo, la alimentación hacia el reactor de la solución acuosa de persulfato amónico y de la mezcla de monómeros es cerrada con la ayuda de dos bombas dosificadoras cuyo caudal es ajustado para que el total de la mezcla de monómeros (365,17 g) y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (19,51 g de solución), sean alimentados en el reactor en un tiempo de 2 horas y 30 minutos. El barboteo de nitrógeno y la agitación se mantienen. Al final de la alimentación (2h30), se deja el medio en cocción a 75°C durante 15 minutos antes de añadir de una vez el resto de la solución acuosa (20% en peso) de persulfato amónico (4,88 g de solución). Continuación y final según el ejemplo 1. El extracto seco es de 45,2%.

50

*Medición de la extensión de la masa en función del tiempo en un mortero modelo*

Condiciones anti-espuma y E/C: idénticas al ejemplo 1.

55 Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo LUMBRES, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,007 g de solución acuosa de súper plastificante y 278,89 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

60 La evolución de la extensión de la masa en función del tiempo es seguida según el método descrito en el ejemplo 1 y los resultados presentados en la tabla I.

65 Las propiedades mecánicas de los morteros obtenidos con el súper plastificante de este ejemplo han sido determinadas en una prueba de compresión sobre probetas de 500 g a las 24 horas y a los 7 días de la preparación de las probetas. El mortero utilizado ha sido fabricado según la composición siguiente: 515 g de cemento HEMING 42,5 R, 150 g de una carga calcaría Tacon P2, 1350 g de arena normalizada Millery 0/4 R y una relación agua/cemento de 0,58. La evaluación ha sido realizada con una proporción de súper plastificante de 0,2% en peso con respecto al cemento. La resistencia mecánica a la compresión de las probetas de mortero obtenidas con el súper plastificante de este ejemplo se ha indicado en la tabla VI.

## ES 2 312 967 T3

### Ejemplo 5

#### (Invención)

5 Se sigue el método operativo descrito en el ejemplo 2 salvo que la solución acuosa del reductor es preparada con 1,69 g de metabisulfito sódico con una pureza superior o igual a 98% (PROLABO) en 18 g de agua desmineralizada, siendo preparada la solución acuosa de oxidante con 2,59 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 23,35 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros es preparada con 5,1 g de ácido metacrílico (ATOFINA) y 358,21 g de Norsocryl N402 (ATOFINA).

10

Las condiciones anteriores a la alimentación del oxidante y monómeros son idénticas a las del ejemplo 2: 75°C y totalidad del reductor al pie de la cuba. La alimentación hacia el reactor de la solución acuosa del persulfato amónico y de la mezcla de monómeros es cebada con la ayuda de dos bombas dosificadoras cuyo caudal es ajustado para que el total de la mezcla de monómeros (363,31 g) y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (20,75 g de solución) sean alimentados en el reactor en un tiempo de 2 horas y 30 minutos. Se mantiene el barboteo de nitrógeno y la agitación. Al final de la alimentación (2h30), el medio es dejado en cocción a 75°C durante 15 minutos antes de añadir de una sola vez el resto de la solución acuosa de persulfato amónico (20% en peso) (5,19 g de solución). Las condiciones de continuación de la preparación según el ejemplo 1. El extracto seco medido es de 44,3%.

20 *Medición de la extensión de la masa en función del tiempo en un mortero modelo*

Condiciones de anti-espuma y E/C: idénticas al ejemplo 1.

25 Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo LUMBRE, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,048 g de solución acuosa de súper plastificante y 279,08 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

Las mediciones de la extensión de la masa se hacen tal como se ha descrito en el ejemplo 1 y se han presentado en la tabla I.

30

Las propiedades mecánicas de los morteros obtenidos con el súper plastificante de este ejemplo se han determinado con una prueba de compresión en probetas de 500 g a las 24 horas y a los 7 días de la preparación de las probetas. El mortero utilizado ha sido fabricado según la composición siguiente: 515 g de cemento HEMING 42,5 R, 150 g de una carga calcárea Tacon P2, 1350 g de arena normalizada Millery 0/4 R y una relación agua/cemento de 0,58. La evaluación ha sido realizada con una relación de súper plastificante de 0,25% en peso con respecto al cemento. La resistencia mecánica a la compresión de las probetas de mortero obtenidas con el súper plastificante de este ejemplo ha sido representada en la tabla VI.

### Ejemplo 6

40

#### (Invención)

45 Se sigue el método operativo descrito en el ejemplo 2 salvo que la solución acuosa del reductor es preparada con 2,1 g de metabisulfito sódico con una pureza superior o igual a 98% (PROLABO) en 18 g de agua desmineralizada, siendo preparada la solución acuosa de oxidante con 3,2 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 28,76 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros es preparada con 11,44 g de ácido metacrílico (ATOFINA) y 345,92 g de Norsocryl N402 (ATOFINA).

50 Las condiciones de preparación son idénticas a las del ejemplo 2 pero con una composición diferente con una mezcla de monómeros de 357,36 g y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (25,75 g de solución). El extracto seco final medido es de 45,7%.

*Medición de la extensión inicial de la masa con un mortero modelo*

55 Anti-espuma: condiciones del ejemplo 1.

Los valores de E/C y % en peso de súper plastificante (con respecto al cemento) se fijan respectivamente en 0,466 y 0,175%.

60 Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo ALTKIRCH, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 1,986 g de solución acuosa de súper plastificante y 240,54 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

La medición de la extensión de la masa inicial se hace tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

65

La tabla II presenta una comparación de las extensiones de las masas iniciales correspondientes a las preparaciones de mortero de los 6 a 10 con respecto a la de una preparación de referencia, preparada con un súper plastificante comercial conocido como un alto reductor de agua (MBT).

## ES 2 312 967 T3

### Ejemplo 7

#### (Invención)

5 Se continua el método operativo descrito en el ejemplo 2 salvo que la solución acuosa del reductor es preparada con 2,17 g de metabisulfito sódico con una pureza superior o igual a 98% (PROLABO) en 18 g de agua desmineralizada, la solución acuosa de oxidante es preparada con 3,32 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 30,01 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros es preparada con 12,94 g de ácido metacrílico (ATOFINA) y 342,41 g de Norsocryl N402 (ATOFINA).

10

Las condiciones de preparación son idénticas a las del ejemplo 2 pero con una composición diferente (ver a continuación) con una mezcla de monómeros de 355,35 g y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (26,67 g de solución).

15

El extracto seco final medido por gravimetría es de 45,9%.

#### *Medición de la extensión de la masa inicial en un mortero modelo*

20

Condiciones anti-espuma y E/C: idénticas al ejemplo 6.

Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo ALTKIRCH, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 1,977 g de solución acuosa de súper plastificante y 240,55 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

25

La medición de extensión de la masa inicial se hace tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Los resultados se presentan en la tabla II.

### Ejemplo 8

#### (Invención)

30 Se sigue el método operativo descrito en el ejemplo 2 salvo que la solución acuosa de reductor es preparada con 2,27 g de metabisulfito sódico con una pureza superior o igual a 98% (PROLABO) en 18 g de agua desmineralizada, siendo preparada la solución acuosa de oxidante con 3,49 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 31,39 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros es preparada con 14,48 g de ácido metacrílico (ATOFINA) y 340,65 g de Norsocryl N402 (ATOFINA).

40

Las condiciones de preparación son idénticas a las del ejemplo 2 pero con una composición distinta (ver a continuación) con una mezcla de monómeros de 355,13 g y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (27,90 g de solución). El extracto seco final determinado por gravimetría es de 46,0%.

#### *Medición de la extensión de la masa inicial en un mortero modelo*

45

Condiciones de anti-espuma y E/C: idénticas al ejemplo 6.

Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo ALTKIRCH, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 1,973 g de solución acuosa de súper plastificante y 240,56 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

50

La medición de extensión de la masa inicial se hace tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Los resultados se presentan en la tabla II.

### Ejemplo 9

#### (Invención)

55 Se sigue el método operativo descrito en el ejemplo 2 salvo que la solución acuosa de reductor es preparada con 2,36 g de metabisulfito sódico con una pureza superior o igual a 98% (PROLABO) en 18 g de agua desmineralizada, la solución acuosa de oxidante es preparada con 3,62 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 32,58 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros es preparada con 15,91 g de ácido metacrílico (ATOFINA) y 337,14 g de Norsocryl N402 (ATOFINA).

60

Las condiciones de preparación son idénticas a las del ejemplo 2 pero con una composición distinta (ver más adelante) con una mezcla de monómeros de 353,05 g y 80% (en peso) de la solución de oxidante (28,96 g de solución).

65

El extracto seco final determinado por gravimetría es de 44,4%.

## ES 2 312 967 T3

### *Medición de la extensión de la masa inicial en un mortero modelo*

Condiciones de anti-espuma y E/C: idénticas al ejemplo 6.

5 Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo ALTKIRCH, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,044 g de solución acuosa de súper plastificante y 240,48 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

10 La medición de extensión de la masa inicial se hacen tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Los resultados se presentan en la tabla II.

#### Ejemplo 10

(Invención)

15 Se sigue el método operativo descrito en el ejemplo 2 salvo que la solución acuosa de reductor es preparada con 2,44 g de metabisulfito sódico con una pureza superior o igual a 98% (PROLABO) en 18 g de agua desmineralizada, la solución acuosa de oxidante es preparada con 3,75 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 33,74 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros es preparada con 17,32 g de ácido metacrílico (ATOFINA) y 333,63 g de Norsocryl N402 (ATOFINA).

20 Las condiciones de preparación son idénticas a las del ejemplo 2 pero con una composición diferente (ver a continuación) con una mezcla de monómeros de 350,95 g y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante de 29,99 g. El extracto seco final determinado por gravimetría es de 43,6%.

### *Medición de la extensión de la masa inicial en un mortero modelo*

Condiciones de anti-espuma y E/C: idénticas al ejemplo 6.

30 Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo ALTKIRCH, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,081 g de solución acuosa de súper plastificante y 240,45 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

35 La medición de extensión de la masa inicial se hace tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Los resultados se presentan en la tabla II.

#### Ejemplo 11

(Invención)

40 Se sigue el método operativo descrito en el ejemplo 2 salvo que la solución acuosa de reductor es preparada con 1,98 g de metabisulfito potásico en 29,79 g de agua, desmineralizada, siendo preparada la solución acuosa de oxidante con 2,60 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 29,88 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros es preparada con 1,3 g de ácido metacrílico (ATOFINA) y 440,45 g de Norsocryl N402 (ATOFINA).

45 Las condiciones de preparación son idénticas a las del ejemplo 2 pero con una composición diferente (ver más adelante) con una mezcla de monómeros de 441,75 g y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (25,98 g de solución). El extracto seco final determinado por gravimetría es de 45,4% y la viscosidad Brookfield es de 294 mPa.s.

### *Medición de la extensión de la masa en función del tiempo en un mortero modelo*

Las condiciones anti-espuma y las relaciones E/C son las mismas que para la evaluación del ejemplo 1.

55 En este caso se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo LUMBRES, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,048 g de solución acuosa de súper plastificante y 279,08 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

60 Las medidas de la evolución de extensión de la masa con el tiempo se hacen tal como se han descrito en el ejemplo 1 y se muestran en la tabla VII.

#### Ejemplo 12

(Invención)

65 Se sigue el mismo método operativo que el citado en el ejemplo 11 salvo que la solución acuosa del reductor es preparada con *metabisulfito sódico*.

## ES 2 312 967 T3

### Contra ejemplo 1

(Comparativo)

5 Se carga 108 g de agua desmineralizada en un reactor de polimerización equipado de una doble envolvente que permite la circulación de un fluido transportador de calor para calentar/enfriar el sistema, un dispositivo que permite la introducción de una sonda para medir la temperatura del medio, un dispositivo que permite la introducción de nitrógeno gaseoso para expulsar el oxígeno que inhibe la reacción de polimerización, un agitador conectado a un motor que permite girar a velocidad variable, dos entrada que permiten la añadidura de aditivos y una salida de vapores conectada a un sistema de condensación/reflujo. El reactor es calentado, de manera que este medio consigue una temperatura de 10 55°C y en este momento, un flujo de nitrógeno es puesto en marcha por barboteo en agua desmineralizada. El barboteo se mantiene durante 30 minutos y con agitación moderada, dejando que la temperatura del aluminio ascienda hasta el valor objetivo de 75°C. Durante la desgasificación con nitrógeno se preparan las dos mezclas siguientes:

15 1) Solución acuosa de oxidante: en un recipiente apropiado se disuelven 1,56 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 14,08 g de agua desmineralizada.

2) Mezcla de monómeros y de agente de transferencia (mercaptano): en un recipiente apropiado se mezclan 1,79 g de ácido metacrílico, (ATOFINA) con 372,26 g de Norsocryl N402 (ATOFINA), monómero de metacrilato de metoxipolietilén glicol con cadena lateral de masa media 2000 g/mol en motivos de polióxido de etileno y 1,66 g de mercaptoetanol (ALDRICH). 20

Cuando han transcurrido los 30 minutos de desgasificación y cuando la temperatura del reactor es de 75°C, la alimentación hacia el reactor de la solución acuosa de persulfato amónico y de mezcla de monómeros y de agentes de transferencia es cebada con ayuda de dos bombas de dosificación cuyo caudal es ajustado para que el total de la mezcla de monómeros (375,71 g) y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (12,51 g de solución) sean alimentados en el reactor en un tiempo de 2 horas y 30 minutos. El barboteo del hidrógeno y la agitación se mantienen. Al final de la alimentación, (2h30), el medio se deja en cocción a 75°C durante 15 minutos antes de añadir de una sola vez el resto (20% en peso) de la solución acuosa de persulfato amónico (3,13 g de solución). Después de la adición del resto de la solución oxidante, la temperatura se mantiene con el reactor bajo nitrógeno y con agitación durante 45 minutos suplementarios. Al final de esta última cocción, el medio es enfriado y se interrumpe el nitrógeno. La solución de copolímero policarboxilado obtenido de esta manera sale del reactor a < 40°C. El extracto seco determinado por gravimetría es de 45,3%. La solución obtenida de este modo posee un marcado olor a azufre. 30

35 *Medición de la extensión de la masa en función del tiempo en un mortero modelo*

La solución de súper plastificante recibe la adición de 1% de anti-espuma CLEROL con respecto al extracto seco.

Los valores E/C y de % en peso de súper plastificante (con respecto al cemento) se fijan respectivamente a 0,55 y 0,175%. 40

Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo LUMBRES, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,003 g de solución acuosa de súper plastificante y 248,08 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante). 45

Las mediciones de la extensión de la masa se hacen tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

La tabla I presenta la evolución en el tiempo de la extensión de la masa que corresponde a la preparación del mortero que contiene el súper plastificante de este ejemplo. Se debe observar que la preparación del contra-ejemplo 1 se obtiene con una relación E/C más elevada, lo que la coloca todavía más por debajo de los rendimientos de los ejemplo 1-5. 50

### Contra ejemplo 2

55

(Comparativo)

Se sigue la forma de preparación descrita en el ejemplo 1 salvo que la solución acuosa de oxidante es preparada con 2,29 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 20,62 g de agua desmineralizada y la mezcla de monómeros y reductor es preparada con 1,77 g de ácido metacrílico (ATOFINA), 366,99 g de Norsocryl N402 (ATOFINA) y 0,8 g de metabisulfito sódico una pureza igual o superior a 98% (PROLABO). 60

Cuando han transcurrido 30 minutos de desgasificación y cuando la temperatura del reactor es de 75°C, se efectúa un cebado de la alimentación hacia el reactor de la solución acuosa de persulfato amónico y de la mezcla de monómeros y reductor con la ayuda de dos bombas de dosificación cuyo caudal es ajustado para que el total de la mezcla de monómeros (369,56 g) y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (18,33 g de solución) sean alimentados al reactor en un tiempo de 2 horas y 30 minutos. El barboteo de nitrógeno y la agitación se mantienen. Una agitación vigorosa se mantiene igualmente en el recipiente que contiene la mezcla de monómeros/reductor, para limitar la 65

## ES 2 312 967 T3

reacción (prematura) entre el reductor y el oxígeno disuelto en la mezcla. Al final de la alimentación (2h30) se deja el medio en cocción a 75°C durante 15 minutos antes de añadir de una sola vez el resto (20% en peso) de la solución acuosa de persulfato amónico (4,58 g de solución). Después de la adición del resto de la solución de oxidante, la temperatura es mantenida con el reactor bajo nitrógeno y agitación durante 45 minutos suplementarios. Al final de esta última cocción el medio es enfriado y se interrumpe el nitrógeno. La solución de copolímero policarboxilado obtenido de esta manera sale del reactor a <40°C. El extracto seco determinado por gravimetría es de 45,0%.

### *Medición de la extensión de la masa en función del tiempo en un mortero modelo*

La solución de súper plastificante recibe la adición de 1% de anti-espuma CLEROL con respecto al extracto seco.

Los valores E/C y % en peso de súper plastificante (con respecto al cemento) se fijan respectivamente en 0,53 y 0,175%.

Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo LUMBRES, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,016 g de solución acuosa de súper plastificante y 273,70 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

La tabla III muestra la evolución en el tiempo de la extensión de la masa correspondiente a la preparación de mortero que contiene el súper plastificante de este ejemplo. La referencia es el producto del ejemplo 1 con una relación E/C de 0,53.

La distribución de las masas moleculares del copolímero de este ejemplo ha sido determinada por cromatografía de exclusión estérica (SEC) según la técnica descrita a continuación (ejemplo 1). Las masas molares media determinadas de ese modo figuran en la tabla IV.

### Contra ejemplo 3

(Comparativo)

Se cargan 90 g de agua desmineralizada en un reactor de polimerización equipado de una doble envolvente que permite la circulación de un fluido de transporte de calor para calentar/enfriar el sistema, con un dispositivo que permite la introducción de una sonda para medir la temperatura del medio, un dispositivo que permite la introducción de nitrógeno gaseoso para expulsar el oxígeno que inhibe la reacción de polimerización, un agitador asociado a un motor que permite girar a velocidad variable, dos entradas que permiten la adición de aditivos y una salida de vapores conectada a un sistema de condensación/reflujo. El reactor es calentado de manera que el medio alcance una temperatura de 55°C y en este momento se pone en marcha un flujo de nitrógeno por barboteo en el agua desmineralizada. El barboteo se mantiene durante 30 minutos y bajo agitación moderada, de forma que la temperatura del medio ascienda al valor objetivo de 75°C. Durante la desgasificación con nitrógeno se preparan las tres mezclas siguientes.

1) Solución acuosa de reductor: en un recipiente apropiado se disuelven 1,48 g de metabisulfito sódico de pureza superior o igual a 98% (PROLABO) en 18 g de agua desmineralizada.

2) Solución acuosa de oxidante: en un recipiente apropiado se disuelven 2,28 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 20,52 g de agua desmineralizada.

3) Mezcla de monómeros: en un recipiente apropiado se mezclan 1,76 g de ácido metacrílico (ATOFINA) con 365,23 g de Norsocryl N402 (ATOFINA) monómero metacrilato de metoxipolientilen glicol con cadena lateral de masa media 2000 g/mol en motivos de polioxido de etileno.

Cuando han transcurrido 30 minutos de desgasificación y cuando la temperatura del reactor es de 75°C, la totalidad de la solución acuosa de persulfato amónico es añadida al reactor. Al mismo tiempo, la alimentación hacia el reactor de la solución acuosa de metabisulfito sódico y de la mezcla de monómeros es cebada con ayuda de dos bombas de dosificación cuyo caudal es ajustado para que el total de la mezcla de monómeros (366,99 g) y 100% (en peso) de la solución acuosa de reductor (19,48 g de solución) serán alimentados en el reactor en un tiempo de 2 horas y 30 minutos. El barboteo de nitrógeno y la agitación se mantienen. Al final de la alimentación (2h30), el medio se deja en cocción a 75°C durante 60 minutos bajo nitrógeno y agitación. Al final de esta cocción, el medio es enfriado y se interrumpe la alimentación de nitrógeno. La solución de copolímero policarboxilado obtenido de esta manera sale del reactor a < 40°C. El extracto seco determinado por gravimetría es de 44,4%.

### *Medición de la extensión de la masa en función del tiempo en un mortero modelo*

La solución de súper plastificante recibe la adición de 1% de anti-espuma CLEROL con respecto al extracto seco.

Los valores de E/C y de % en peso de súper plastificante (con respecto al cemento) se fijan respectivamente en 0,54 y 0,175%.

## ES 2 312 967 T3

Se pesan 518,5 g de cemento seco de tipo LUMBRES, 1350 g de arena normalizada (CEN EN 196-1), 2,044 g de solución acuosa de súper plastificante y 278,85 g de agua potable (teniendo en cuenta el agua contenida en la solución de súper plastificante).

5 Las mediciones de extensión de la masa se hacen tal como se han descrito en el ejemplo 1.

La tabla I muestra la evolución en el tiempo de la extensión de la masa que corresponde a la preparación de mortero que contiene el súper plastificante de este ejemplo.

10 La distribución de las masas moleculares del copolímero de este ejemplo se ha determinado por cromatografía de exclusión estérica (SEC) según la técnica descrita en lo anterior (ejemplo 1). Las masas molares medias determinadas de esta forma figuran en la tabla IV.

Contra-ejemplo 4

15 (Comparativo)

Se procede como el contra-ejemplo 3 para las fases de desgasificación salvo que la cantidad de agua desmineralizada en el reactor es de 92 g. Durante la desgasificación con nitrógeno se preparan las tres mezclas siguientes:

20 1) Solución acuosa de reductor: en un recipiente apropiado se disuelven 1,9 g de hipofosfito sódico en 23,7 g de agua desmineralizada.

2) Solución acuosa de oxidante: en un recipiente apropiado se disuelven 2,60 g de persulfato amónico (ALDRICH) en 29,89 g de agua desmineralizada.

3) Mezcla de monómeros: en un recipiente apropiado se mezclan 1,30 g de ácido metacrílico (ATOFINA) con 440,61 g de Norsocryl N402 (ATOFINA) [monómero metacrilato de metoxipolientilén glicol con cadena lateral de masa media 2000 g/mol en motivos de polioxido de etileno conteniendo 3,35% en peso de ácido metacrílico que se tiene en cuenta para el cálculo de las proporciones molares y 40,8% en peso de agua que se tiene en cuenta para el ajuste del extracto seco final].

Después de la desgasificación y cuando la temperatura del reactor es de 75°C se añade la totalidad de la solución acuosa de hidrofosfito sódico. Al mismo tiempo, la solución acuosa de persulfato amónico y de la mezcla de monómeros es cebada con ayuda de dos bombas dosificadoras con un caudal ajustado para que el total de la mezcla de monómeros (441,91 g) y 80% (en peso) de la solución acuosa de oxidante (26,g de solución) se añadan en 2 horas y 30 minutos. El barboteo de nitrógeno y la agitación se mantienen. Al final de la alimentación (2h30), el medio se deja a 75°C durante 15 minutos antes de añadir de una sola vez el resto (20% en peso) de la solución acuosa de persulfato amónico (6,5 g de solución). Después de esta adición, la temperatura es mantenida cuando el reactor bajo nitrógeno y agitación durante 45 minutos suplementarios. Al final de esta última cocción, el medio es enfriado y se corta la alimentación de nitrógeno. La solución de copolímero policarboxilado obtenido de esta manera es recuperado a una temperatura <40°C. El extracto seco determinado por gravimetría es de 45% y la viscosidad Brookfield de la solución es de 38 000 mPa.s.

45 El producto obtenido es una mezcla muy viscosa y muy difícilmente manipulable. Un mortero correspondiente no ha podido ser caracterizado.

TABLA I

50

55

60

65

Variación de la extensión de la masa en función del tiempo para la preparación de los ejemplos 1-5 y de los contra-ejemplos 1 y 3 con respecto a la misma preparación utilizando un súper plastificante comercial. En todos los casos la relación E/C es de 0,54 (salvo para el contra ejemplo 1 para el que E/C = 0,55) y la relación de súper plastificante es de 0,175% con respecto al cemento

ES 2 312 967 T3

Preparación	Relación monómeros A/B/C	Relación monómeros /oxidante	Relación monómeros /reductor	Extensión (mm) con respecto a tiempo (minutos)	% de variación con respecto a la extensión de la masa inicial
Referencia comercial (Glénium 27)	-	-	-	262-0	0
				264-30	0,8
				256-60	-3,0
				251-90	-4,2
				247-120	-5,7
Ejemplo 1	60/40/0	25	32	260-0	0
				260-30	0
				260-60	0
				251-90	-3,5
				246-120	-5,4
Ejemplo 2	60/40/0	25	32	256-0	0
				257-30	0,4
				253-60	-1,2
				248-90	-3,1
				245-120	-4,3
Ejemplo 3	63/37/0	25	32	341-0	0
				341-30	0
				343-60	0,6
				338-90	-0,9
				326-120	-4,4
Ejemplo 4	63/37/0	25	25	311-0	0
				333-30	7,0
				337-60	8,4
				345-90	10,9
				366-120	17,7
Ejemplo 5	66/34/0	25	32	366-0	0
				359-30	-1,9
				361-60	-1,4

ES 2 312 967 T3

				352-90	-3,8	
				362-120	-1,1	
5	Contra- ejemplo 1	60/40/0	37	-	257-0	0
					252-30	-1,9
10					245-60	-4,7
					236-90	-8,2
					221-120	-14,0
15	Contra- ejemplo 3	60/40/0	25	32	254-0	0
					233-30	-8,3
20					231-60	-9,1
					229-90	-9,8
					216-120	-15,0

TABLA II

Extensiones iniciales (con t = 30 segundos) para las preparaciones de los ejemplos 6 a 10 con respecto a la misma preparación utilizando un súper plastificante comercial de referencia. En todos los casos la relación E/C es de 0,466 y la relación de súper plastificante es de 0,175% con respecto al cemento.

Preparación	Relación monómeros A/B/C	Relación monómeros /oxidante	Relación monómeros /reductor	Extensión inicial (mm)
Referencia: Glénium ACE-32	-	-	-	325
Ejemplo 6	73/27/0	25	32	347
Ejemplo 7	74/26/0	25	32	337
Ejemplo 8	76/24/0	25	32	346
Ejemplo 9	77/23/0	25	32	346
Ejemplo 10	78/22/0	25	32	352

# ES 2 312 967 T3

## TABLA III

Variación de la extensión de la masa en función del tiempo para la preparación del contra-ejemplo 2 con respecto a la misma preparación utilizando el súper plastificante del ejemplo 1. En los dos casos la relación E/C es de 0,53 y la relación de súper plastificante es de 0,175% con respecto al cemento.

Preparación	Relación monómeros A/B/C	Relación monómeros /oxidante	Relación monómeros /reductor	Extensión (mm) con respecto a tiempo (minutos)	% de variación con respecto a la extensión inicial
Contra-ejemplo 2	60/40/0	25	60	250-0	0
				231-30	-7,6
				223-60	-10,8
				217-90	-13,2
				215-120	-14,0
Ejemplo 1	60/40/0	25	32	254-0	0
				256-30	0,8
				254-60	0
				250-90	-1,6
				246-120	-3,1

# ES 2 312 967 T3

## TABLA IV

Masas moleculares medias en número,  $M_n$ , en peso,  $M_w$  e índice de polidispersidad,  $M_w/M_n$  determinados por cromatografía de exclusión estérica en ciertos copolímeros de los ejemplos y contra-ejemplos. Los valores se dan en equivalentes PEG.

Referencia	$M_n$ (media en número)	$M_w$ (media en peso)	Índice de polidispersidad $M_w/M_n$	Tipo de distribución
Ejemplo 1	21941	53156	2,423	Monomodal con un pequeño escalón en el lado de las masas grandes
Contra-ejemplo 2	148385 16 117	354394 24762	2,388 1,536	Bimodal con proporciones equivalentes a cada pico
Ejemplo 2	20382	37132	1,822	Monomodal sin escalón
Contra-ejemplo 3	26278	65948	2,510	Monomodal con un notable escalón en el lado de las masas grandes

# ES 2 312 967 T3

## TABLA V

Resistencia mecánica en compresión de las probetas de mortero obtenidas con el súper plastificante del ejemplo 1 en comparación con la de una referencia comercial

Referencia	% súper plastificante /cemento	Peso de la probeta (g)	Resistencia mecánica (compresión) al cabo de 1 día (MPa)	Resistencia mecánica (compresión) al cabo de 7 días (MPa)
Referencia comercial (Glénium 27)	0,203	562	12,42	40,44
Ejemplo 1	0,176	591	16,19	46,75

## TABLA VI

Resistencia mecánica en compresión de las probetas de mortero obtenidas con los súper plastificantes de los ejemplos 4 y 5. En los dos casos la relación E/C es de 0,58.

Referencia	% súper plastificante /cemento	Peso de la probeta (g)	Resistencia mecánica (compresión) al cabo de 1 día (MPa)	Resistencia mecánica (compresión) al cabo de 7 días (MPa)
Ejemplo 4	0,200	576	15,3	49,4
Ejemplo 5	0,250	586	15,2	49,3

# ES 2 312 967 T3

## TABLA VII

Extensión de la masa en función del tiempo para las preparaciones del ejemplo 11 (utilizando como reductor el metabisulfito potásico) y del ejemplo 12 (utilizando como reductor el metabisulfito sódico). En los dos casos la relación E/C es de 0,54 y la relación de súper plastificante es de 0,175% con respecto al cemento

Preparación	Extensión masa (mm) con respecto al tiempo (minutos)
Ejemplo 11 (metabisulfito potásico)	289-0
	285-30
	279-60
	274-90
	265-120
Ejemplo 12 (metabisulfito sódico)	300-0
	284-30
	278-60
	259-90
	244-120

REIVINDICACIONES

1. Dispersante polímero de tipo policarboxilado que comprende como mínimo un copolímero obtenido a partir de un compuesto de monómeros que comprende:

A) de 40 a 95% en moles de unidades derivadas como mínimo de un monómero carboxílico insaturado.

B) de 5 a 60% en moles de unidades derivadas como mínimo de un monómero de ester acrílico o metacrílico que contiene una cadena de polieter.

C) de 0 a 20% en moles de unidades como mínimo de un tercer monómero seleccionado entre: ester acrílico o ester metacrílico o acrilamida o derivado de la acrilamida o monómero vinil aromático o su derivado sulfonado y preferentemente como vinil aromático el estireno o un derivado estirenico sulfonado.

**caracterizado** porque dicho copolímero tiene una distribución de masas moleculares controladas que se pueden obtener por un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

i) polimerización en solución acuosa a una temperatura comprendida entre 70 y 95°C con un sistema de cebado y de transferencia que comprende:

D) un agente oxidante, preferentemente seleccionado entre el persulfato potásico o amónico o sódico.

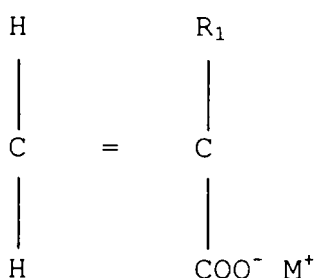
E) un agente reductor que desempeña además el papel de agente de transferencia, seleccionado entre las sales de metabisulfito en ausencia de cualquier otro agente de transferencia y en cantidad tal que la relación molar monómeros/reductor no supere 50.

ii) adición de manera semi-continua del oxidante y de la mezcla de monómeros en un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas.

iii) introducción del reductor en pie de cuba antes del inicio de la adición del oxidante y de los monómeros o bien de forma semi-continua mezclado con los monómeros o bien en forma semi-continua en alimentación separada de estos y del oxidante.

2. Dispersante según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho agente reductor E) es seleccionado entre el metabisulfito sódico o potásico.

3. Dispersante según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque el monómero carboxílico insaturado es de fórmula general:

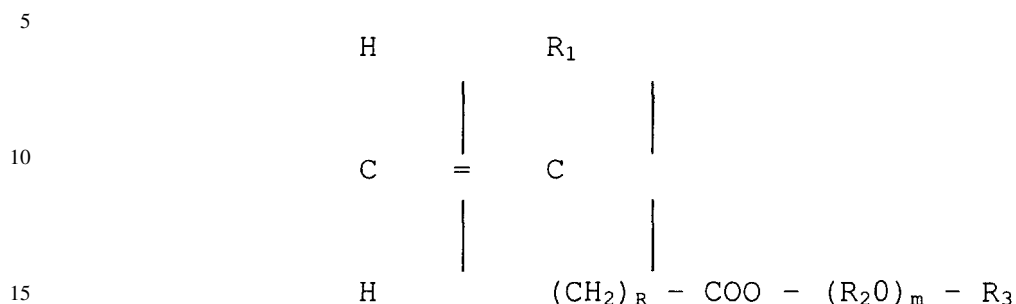


siendo R<sub>1</sub> H o CH<sub>3</sub>, y siendo M<sup>+</sup> un catión seleccionado entre: H<sup>+</sup> o amonio o un catión metálico a partir de metales que pertenecen a los grupos IA, IIA.

4. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el monómero carboxílico insaturado es ácido metacrílico.

## ES 2 312 967 T3

5. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el monómero de ester acrílico o metacrílico que contienen una cadena de polieter tiene formula general:



20 siendo  $R_1$  H o  $\text{CH}_3$ , siendo n un entero igual a 0, 1 o 2, siendo  $R_2$  un grupo alquileo saturado que comprende 2, 3 o 4 átomos de carbono, m es un entero de valor comprendido entre 7 y 50 y  $R_3$  es H o un grupo alquilo saturado que comprende 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono.

25 6. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el monómero de ester acrílico o metacrílico es el metacrilato de metoxi polietilen glicol comprendiendo la cadena de polieter m motivos etoxy comprendidas entre 20 y 48.

7. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque una tercera parte del monómero se encuentra presente y es seleccionado entre el acrilato de etilo o acrilato de metilo o metacrilato de metilo o estireno.

30 8. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el tercer monómero C se encuentra presente con una relación comprendida entre 0,5 a 10% en moles.

35 9. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el agente oxidante es el persulfato amónico y el agente reductor es el metabisulfito sódico.

10. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la relación molar monómeros/agente oxidante no supera el valor 60.

40 11. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque la relación molar monómeros/agente oxidante está comprendida entre 10 y 40.

12. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque la relación molar monómeros/agente reductor no supera el valor 40.

45 13. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la relación molar monómeros/agente reductor esta comprendido entre 10 y 40.

50 14. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque el agente oxidante es el persulfato amónico y el agente reductor el metabisulfito sódico y la relación molar monómeros/metabisulfito esta comprendida entre 10 y 40 y la relación molar monómeros/persulfato es de 10 a 40.

15. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque la temperatura de polimerización es de 70 a 80°C.

55 16. Procedimiento para la preparación de un dispersante tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** por comprender las siguientes etapas:

60 i) polimerización en solución acuosa a una temperatura comprendida entre 70 y 95°C de una mezcla de monómeros que comprende:

A) de 40 a 95% en moles de unidades derivadas como mínimo de un monómero carboxílico insaturado.

65 B) de 5 a 60% en moles de unidades derivadas como mínimo de un monómero de ester acrílico o metacrílico que contiene una cadena de polieter.

C) de 0 a 20% en moles de unidades como mínimo de un tercer monómero seleccionado entre: ester acrílico o ester metacrílico o acrilamida o derivado de la acrilamida o monómero vinil aromático o su derivado sulfonado y

## ES 2 312 967 T3

preferentemente como vinil aromático el estireno o un derivado estirenico sulfonado con un sistema de cebado y de transferencia que comprende:

5 D) un agente oxidante, preferentemente seleccionado entre el persulfato potásico o amónico o sódico.

E) un agente reductor que desempeña además el papel de agente de transferencia, seleccionado entre las sales de metabisulfito en la ausencia de cualquier otro agente de transferencia y en cantidad tal que la relación molar monómeros/reductor no supere 50.

10 ii) adición de forma semi-continua del oxidante y de la mezcla de monómeros en un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas.

15 iii) introducción del reductor en pie de la cuba antes del inicio de la adición del oxidante y de los monómeros o bien de forma semi-continua mezclado con los monómeros o bien de forma semi-continua con alimentación separada de estos y del oxidante.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque dicho agente reductor E) es seleccionado entre el metabisulfito sódico o potásico.

20 18. Dispersante según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque se encuentra en forma de una solución acuosa con una relación en peso de extracto seco comprendida entre 5 y 60%.

19. Dispersante según la reivindicación 18, **caracterizado** porque dicha proporción es de 30 a 45%.

25 20. Composición de ligante hidráulico o compuesto de pasta de partículas minerales o compuesto de pasta pigmentaria o composición de dispersión acuosa de polímero que comprende como mínimo un dispersante tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15 y 18 a 19 o bien obtenidos según el procedimiento definido según las reivindicaciones 16 y 17.

30 21. Composición de ligante hidráulico según la reivindicación 20, **caracterizado** porque se trata de una pasta de cemento y porque la relación agua/cemento esta comprendida de 0,2 a 1 y la relación de dispersante/cemento es de 0,05/100 a 20/100.

35 22. Composición de ligante hidráulico según una de las reivindicaciones 20 o 21, **caracterizado** porque la cantidad de copolímero utilizado expresado en porcentaje en peso seco de copolímero con respecto al cemento esta comprendido entre 0,05 y 15%.

40 23. Composición de ligante hidráulico según la reivindicación 22, **caracterizado** por contener además tenso-activos, aditivos anti-arrastre de aire, anti-espuma, suavizantes, retardantes o acelerantes del fraguado, cargas, biocidas u otros aditivos convencionales.

45 24. Utilización de los dispersantes definidos según una de las reivindicaciones 1 a 15 y 18 a 19 u obtenidos según el procedimiento definido con las reivindicaciones 16 y 17 como agentes fluidificantes o plastificantes de pastas acuosas comprendiendo un ligante hidráulico o como dispersantes para pastas pigmentarias o para dispersiones acuosas de polímeros o de resinas.

25. Artículos fraguados, **caracterizados** por ser obtenidos a partir de composiciones de ligantes hidráulicos tales como los definidos según una de las reivindicaciones 21 a 23.

50

55

60

65

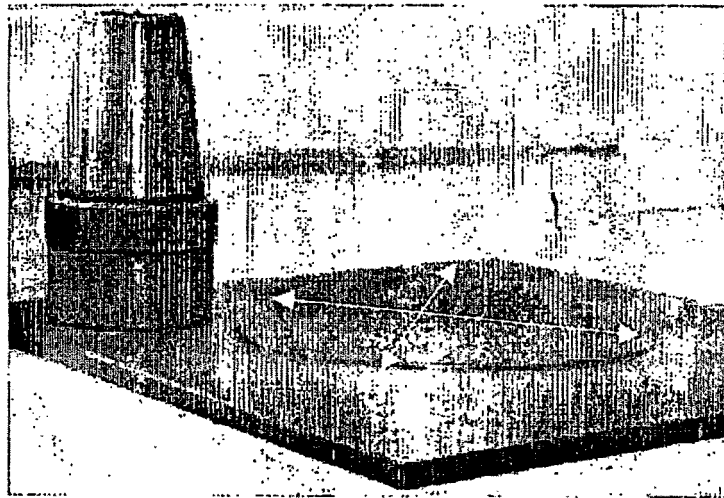


Figura 1

Masa de mortero después de extensión de la masa, después de una prueba "slump-test". La media de dos diámetros tomados perpendicularmente facilita el valor numérico de la extensión de la masa.