



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013032651-4 B1



(22) Data do Depósito: 31/07/2012

(45) Data de Concessão: 02/06/2020

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM DISPERSANTE SÓLIDO PARA UMA COMPOSIÇÃO HIDRAULICAMENTE LIGANTE, DISPERSANTE SÓLIDO PARA UMA COMPOSIÇÃO HIDRAULICAMENTE LIGANTE E SEU USO

(51) Int.Cl.: C04B 24/26; C04B 24/22; C04B 24/18.

(30) Prioridade Unionista: 10/08/2011 EP 11177136.6.

(73) Titular(es): SIKA TECHNOLOGY AG.

(72) Inventor(es): PEDRO GALLEGOS; LILI ARANCIBIA; HUGO OLIVARES; ERNESTO CROQUEVIELLE; THOMAS HAACK.

(86) Pedido PCT: PCT EP2012064969 de 31/07/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/020862 de 14/02/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/12/2013

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM DISPERSANTE SÓLIDO PARA UMA COMPOSIÇÃO HIDRAULICAMENTE LIGANTE, DISPERSANTE SÓLIDO PARA UMA COMPOSIÇÃO HIDRAULICAMENTE LIGANTE E SEU USO A presente invenção se refere a um processo para a produção de um dispersante sólido para uma composição hidraulicamente ligante, compreendendo as etapas de a) fornecer pelo menos um primeiro polímero, que é um polímero tipo pente tendo uma estrutura principal de polímero compreendendo grupos carboxila, b) fornecer pelo menos um segundo polímero, que é um condensado de, pelo menos, um composto aromático e formaldeído; ou um lignossulfonato, c) preparar uma solução aquosa, compreendendo o primeiro e o segundo polímeros e d) secar por pulverização a solução aquosa para obter o dispersante sólido. Dispersantes sólidos produzidos de acordo com o processo inventivo e usos dos mesmos também são objetos da invenção.

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM DISPERSANTE SÓLIDO PARA UMA COMPOSIÇÃO HIDRAULICAMENTE LIGANTE, DISPERSANTE SÓLIDO PARA UMA COMPOSIÇÃO HIDRAULICAMENTE LIGANTE E SEU USO

5 A presente invenção se refere a processos para a produção de dispersantes sólidos para uma composição hidraulicamente ligante, dispersantes sólidos obtidos de acordo com tais processos e usos dos mesmos.

Estado da técnica

10 Dispersantes são aditivos importantes para composições hidraulicamente ligantes, tais como cimentos. Eles são adicionados para aprimorar a trabalhabilidade de composições hidraulicamente ligantes e as propriedades mecânicas do concreto resultante. Uma classe importante de dispersantes são fluidizantes, também conhecidos como plastificantes. Os fluidizantes são adicionados com a finalidade de reduzir o teor de água de composições hidraulicamente ligantes. Ao reduzir o teor de água, os concretos com

15 propriedades mecânicas aprimoradas, tais como resistência à pressão e estanqueidade contra líquidos são obtidos. Dispersantes típicos com propriedades fluidizantes são polímeros orgânicos. Na produção de concreto, sulfonatos de melamina, sulfonatos de naftaleno, sulfonatos de lignina ou derivados dos mesmos são fluidizantes bem-conhecidos. Esses dispersantes, principalmente,

20 aumentam o fluxo inicial de composições de argamassa após as preparações. No entanto, eles tendem a diminuir o fluxo, logo após, por exemplo, após cerca de 30 min ou 60 min. Desse modo, eles são de uso limitado para aplicações em grande escala, em que uma boa trabalhabilidade da argamassa é exigida ao longo de um período de tempo prolongado.

25 Nos últimos anos, surgiu uma nova classe de dispersantes altamente eficientes com propriedades fluidizantes, que são polímeros tipo pente orgânicos com uma estrutura principal de policarboxilato. A estrutura principal de policarboxilato está covalentemente ligada a cadeias laterais por ligações de éter, éster ou amida. As cadeias laterais geralmente compreendem grupos poliéter.

30 Tais dispersantes são também referidos como éteres ou ésteres de policarboxilato (PCE) ou como superfluidizantes. Modificações e derivados foram descritos, que conferem propriedades específicas para várias composições hidraulicamente ligantes.

35 A indústria de construção exige grandes quantidades de tais superfluidizantes de polímero tipo pente para concreto. Os polímeros tipo pente são sintetizados em solução aquosa. Soluções aquosas compreendendo cerca de 40% em peso de polímeros tipo pente estão comercialmente disponíveis.

Tais polímeros tipo pente são altamente hidrofílicos. Após a remoção de água de uma solução de polímero tipo pente aquosa, uma composição cerosa ou xaroposa, é obtida. Tal composição cerosa não é adequada para aplicação técnica, pois a trabalhabilidade é baixa e o particionamento e a distribuição do polímero em uma composição de cimento são difíceis e demorados.

Para o transporte ou armazenamento, desse modo, seria desejável fornecer tais superfluidizantes em um estado sólido seco, tal como um pó ou granulado. Tendo em conta as altas quantidades globais de superfluidizantes necessárias para a produção de concreto, um superfluidizante sólido reduziria significativamente os custos de transporte e armazenamento e a facilidade de manuseio.

No estado da técnica, várias abordagens foram descritas para obter composições de polímero tipo pente sólidas secas.

A U.S. 2006/0229388 A1 descreve o problema de dispersantes de cimento tipo ácido policarboxílico secante. Como solução, esta sugere incluir modificações de polialquileno imina específicas na estrutura química dos polímeros tipo pente. No entanto, tais modificações químicas são problemáticas, pois elas afetam as propriedades do polímero tipo pente, exigem processos de síntese orgânica complicados e não são aplicáveis para todos os tipos de superfluidizantes de polímero tipo pente.

A EP 1829839 A1 divulga a preparação de um dispersante de cimento à base de ácido policarboxílico em pó, em que o processo de secagem é realizado com uma mistura de um polímero tipo pente com um pó inorgânico. Além disso, a sílica é adicionada durante o processo de secagem. Novamente, as modificações químicas específicas dos polímeros tipo pente são necessárias, particularmente modificações de poliamida-poliamina. Além disso, os aditivos inorgânicos e a sílica na composição seca de polímero tipo pente podem afetar a composição de cimento.

A U.S. 6.437.027 B1 sugere um processo para produzir um dispersante em pó, no qual um agente redutor, especificamente, sais de sulfito, nitrito e tiosulfato, são adicionados ao polímero tipo pente e no qual o polímero tipo pente compreende as modificações químicas específicas.

Como mencionado acima, sulfonatos de naftaleno são usados como dispersantes para composições hidraulicamente ligantes por suas propriedades fluidizantes para aprimorar o fluxo inicial. Além disso, é conhecido na técnica que algumas dispersões de polímero podem ser secas se misturadas com tais

condensados de sulfonato de naftaleno. Tais processos são divulgados em DE 2049114, DE 3143070 ou WO 03/097721.

As dispersões de polímero, também chamadas de látex, compreendem partículas sólidas de polímeros insolúveis em água, especialmente polímeros termoplásticos. Dispersões de polímero de polímeros termoplásticos podem ser secas facilmente. Eles são quimicamente e fisicamente muito diferentes de polímeros tipo pente hidrofílicos solúveis em água.

O WO2011/029711 divulga uma formulação contendo a) pelo menos um componente tendo propriedades dispersantes e sendo selecionado a partir de polímeros tipo pente ramificados tendo cadeias laterais de poliéter, um condensado de sulfonato-formaldeído de naftaleno e um condensado de sulfonato-formaldeído de melamina, e b) um policondensado fosfatizado. Todos os exemplos inventivos se referem a formulações aquosas líquidas compreendendo o policondensado fosfatizado b) e um único dispersante a) uma mistura de dois dispersantes a) é usada somente no exemplo comparativo C4, mas não produz uma solução estável, mas um gel.

Problema subjacente à invenção

O objeto da invenção é fornecer métodos e dispersantes à base de polímero tipo pente sólidos, que superem as desvantagens acima mencionadas. A invenção deve fornecer um método simples e eficiente para fornecer dispersantes de polímeros tipo pente sólidos para composições hidraulicamente ligantes. Os dispersantes e composições devem ter alta trabalhabilidade. Preferencialmente, eles devem estar em uma forma que possa ser porcionada e misturada facilmente, preferencialmente um pó fino. O dispersante de polímero tipo pente terá boas propriedades fluidizantes em composições hidraulicamente ligantes e conferirá propriedades mecânicas vantajosas para o concreto resultante. Especificamente, eles devem conferir bom fluxo inicial para uma composição de argamassa, mas também preservar o bom fluxo após um tempo prolongado, tal como min 30 ou 60 min.

Este é um problema adicional subjacente à invenção para fornecer um método para secagem de tais dispersantes, que é útil para uma ampla gama de polímeros tipo pente. A inclusão de aditivos, que não têm propriedades fluidizantes e que podem afetar as composições de cimento ou o concreto, deve ser evitada. Especificamente, as modificações químicas dos polímeros tipo pente, que afetam a sua estrutura e propriedades e que exigem uma síntese orgânica complicada, devem ser evitadas.

Divulgação da invenção

Surpreendentemente, descobriu-se que o problema subjacente à invenção é superado pelos métodos, dispersantes sólidos e usos de acordo com as reivindicações. Modalidades adicionais da invenção são descritas em toda a descrição.

O objeto da invenção é um processo para a produção de um dispersante sólido para uma composição hidraulicamente ligante, compreendendo as etapas de fornecer pelo menos um primeiro polímero, que é um polímero tipo pente tendo uma estrutura principal de polímero compreendendo grupos carboxila,

b) fornecer pelo menos um segundo polímero, que é um condensado de pelo menos um composto aromático e formaldeído; ou um lignossulfonato,

c) preparar uma solução aquosa compreendendo o primeiro e o segundo polímeros e secar por pulverização a solução aquosa para obter o dispersante sólido.

A invenção fornece um dispersante sólido a uma composição hidraulicamente ligante. De acordo com a invenção, o dispersante sólido é seco. Em outras palavras, o teor de água é baixo, preferencialmente abaixo de 2% em peso, abaixo de 1% em peso ou abaixo de 0,5% em peso. Preferencialmente, o dispersante sólido é um pó.

De acordo com a invenção, um "dispersante" é um aditivo para uma composição hidraulicamente ligante, que aprimora sua trabalhabilidade. Especificamente, o dispersante da invenção é um fluidizante ou plastificante. Uma vez que contém superfluidizantes de polímero tipo pente, este também é um superfluidizante.

De acordo com a invenção, uma "composição hidraulicamente ligante" é uma composição, que compreende um ligante, que endurece na presença de água. Tais composições e ligantes são bem-conhecidos por uma pessoa versada na técnica no campo técnico de construção. Tais ligantes são ligantes normalmente inorgânicos. Preferencialmente, o ligante é selecionado a partir do grupo consistindo em cimento, gesso, preferencialmente na forma de gesso anidro ou semi-hidratado, e cal, especialmente cal queimado. Um ligante hidráulico especialmente preferido é cimento. As composições podem compreender preenchimentos, tais como cinzas volantes, sílica ativa, escória de carvão, cimento de escória de carvão ou preenchimento de cal.

A composição hidraulicamente ligante compreende pelo menos um primeiro polímero, que é um polímero tipo pente. O polímero tipo pente tem uma

estrutura principal de polímero, que compreende grupos carboxila. O primeiro polímero é um dispersante para uma composição hidraulicamente ligante. Especificamente, é um fluidizante, mais especificamente um superfluidizante. É conhecido na técnica que tais "superfluidizantes" ou "redutores de água ultra-

5 altos" podem conferir uma redução de água de mais do que 20% para uma composição hidraulicamente ligante, tal como o cimento.

Os superfluidizantes de polímero tipo pente para composições hidraulicamente ligantes são bem-conhecidos na técnica. Presume-se que os grupos carboxila da estrutura principal são adsorvidos pelas partículas do ligante, considerando que as cadeias laterais são orientadas para longe das partículas do

10 ligante. Desse modo, as propriedades fluidizantes parecem ser conferidas para as partículas do ligante por repulsão estérica das cadeias laterais e, assim, das partículas, para longe umas das outras.

Em uma modalidade preferida da invenção, a estrutura principal do

15 polímero tipo pente é um ácido carboxílico e pelo menos algumas das cadeias laterais do polímero tipo pente são poliéteres. Preferencialmente, os poliéteres são polietilenoglicol e/ou polipropilenoglicol, ou pelo menos compreendem unidades estruturais de polietilenoglicol ou polipropilenoglicol.

Preferencialmente, as cadeias laterais são covalentemente ligadas à

20 estrutura principal do ácido policarboxílico por ligações de éster, éter e/ou amida. Tais polímeros tipo pente são conhecidos na técnica como ésteres de policarboxilato e éteres de policarboxilato (PCEs).

Preferencialmente, o ácido carboxílico é ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico ou um copolímero de ácido acrílico e ácido metacrílico. Além disso,

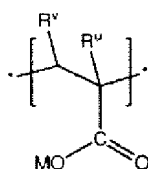
25 outras unidades monoméricas podem ser incluídas na estrutura principal do ácido carboxílico, tais como ácidos orgânicos, preferencialmente ácidos dicarboxílicos, tais como ácido maleico, ou ácidos graxos.

O polímero tipo pente pode ser fornecido na forma de um sal (com grupos carboxila neutralizados), um ácido livre, ou parcialmente neutralizado.

30 Preferencialmente, o polímero tipo pente é neutralizado ou pelo menos parcialmente neutralizado, pois a solubilidade na solução aquosa é maior e os grupos carboxila iônicos são vantajosos para a função de dispersante.

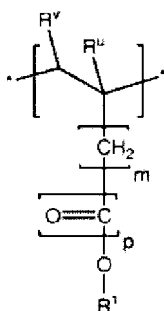
Preferencialmente, o polímero tipo pente compreende ou consiste em:

a) partes molares a de uma unidade estrutural **S1** de fórmula I

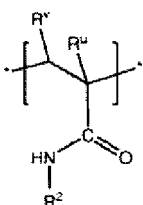


(I)

b) partes molares b de uma unidade estrutural **S2** de fórmula II



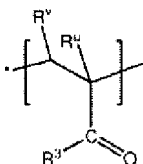
c) partes molares c de uma unidade estrutural **S3** de fórmula III



(III)

5

d) partes molares d de uma unidade estrutural **S4** de fórmula IV



(IV)

em que

10 cada M independentemente um do outro representa H^+ , um íon de metal alcalino, um íon de metal alcalino terroso, um íon de metal bi- ou trivalente, um íon de amônio, ou grupo amônio orgânico,

cada R^u independentemente um do outro representa hidrogênio ou um grupo metila,

15 cada R^v independentemente um do outro representa hidrogênio ou COOM , $m = 0, 1$ ou 2 ,

$p = 0$ ou 1 ,

cada R^1 e cada R^2 independentemente um do outro representa C_1 - a C_{20} -alquila, -cicloalquila, -alquilarila ou para $-\text{[AO]}_n\text{-R}^4$,

por meio do qual A = C₂- a C₄-alquilenos, R⁴ representa H, C₁- a C₂₀-alquila, -ciclo-hexila ou -alquilarila,

e n = 2 a 250,

cada R³ independentemente dos outros representa NH₂, -NR⁵R⁶, -

5 OR⁷NR⁸R⁹,

em que R⁵ e R⁶ independentemente um do outro representam

C₁- a C₂₀-alquila, -cicloalquila,

-alquilarila ou -arila,

ou um grupo hidroxialquil- ou acetoxietil-(CH₃-CO-O-CH₂-CH₂-) ou hidróxi-

10 isopropil-(HO-CH(CH₃)-CH₂-) ou acetóxi-isopropil (CH₃-CO-O-CH(CH₃)-CH₂-);

ou R⁵ e R⁶, juntos, formam um anel do qual o nitrogênio faz parte, para formar um anel de morfolina ou imidazolina,

R⁷ é um grupo C₂-C₄-alquilenos,

cada R⁸ e R⁹ independentemente um do outro representa C₁- a C₂₀-alquila,

15 -cicloalquila, -alquilarila,

-arila ou um grupo hidroxialquila,

e por meio do qual a, b, c e d representam as partes molares das unidades estruturais **S1**, **S2**, **S3** e **S4**, com

a/b/c/d = (0,1 a 0,9) / (0,1 a 0,9) / (0 a 0,8) / (0,0 a 0,8),

20 em particular a/b/c/d = (0,3 a 0,9) / (0,1 a 0,7) / (0 a 0,6) / (0,0 a 0,4) e com a condição de que a + b + c + d = 1.

Desse modo, os polímeros tipo pente com n = 8 a 200, mais preferencialmente n = 11 a 150, mais preferencialmente n = 20 a 70, foram considerados vantajosos.

25 Em particular, as partes molares de unidades estruturais S1, S2, S3 e S4 são escolhidas da seguinte forma: a/b/c/d = (0,1 a 0,9)/(0,1 a 0,9)/(0 a 0,5)/(0 a 0,1), preferencialmente a/b/c/d = (0,1 a 0,9)/(0,1 a 0,9)/(0 a 0,3)/(0 a 0,06). Além disso, os polímeros tipo pente com c + d > 0 são preferidos.

De acordo com uma modalidade vantajosa, R^u representa um grupo metila,

30 R^v representa hidrogênio, m = 0, p = 1 e R¹ representa-[AO]_n-R⁴ com n = 20 a 70.

Preferencialmente, A em -[AO]_n-R⁴ representa um C₂-alquilenos.

Preferencialmente, o peso molecular médio (Mw) do polímero tipo pente é

5'000 a 150'000 g/mol, em particular 10'000 a 100'000 g/mol. O peso molecular médio é em particular medido usando cromatografia de permeação de

35 gel (GPC) com polietilenoglicol (PEG) como padrão.

Em particular, as unidades estruturais **S1**, **S2**, **S3** e **S4**, juntos, têm um peso molecular combinado, que equivale a pelo menos 50% em peso, em particular, pelo menos 90% em peso, preferencialmente pelo menos 95% em peso, do peso total do polímero tipo pente.

5 Por exemplo, tais polímeros tipo pente são aqueles divulgados na US 2006/0229388 A1.

Métodos para produzir tais polímeros tipo pente são conhecidos na técnica. Dois métodos principais são usados industrialmente para sintetizar tais polímeros tipo pente. O primeiro método é polimerização radical de monômeros
10 etilenicamente insaturados. As cadeias laterais do polímero tipo pente resultante já estão ligadas a unidades monoméricas. Os polímeros tipo pente com uma estrutura desejada e as propriedades são obtidos por seleção específica e razão dos monômeros, especialmente a quantidade de monômeros de ácido acrílico e metacrílico na solução de reação de polimerização.

15 Em um segundo método conhecido como reação análoga do polímero, uma estrutura principal de ácido policarboxílico é sintetizada em uma primeira etapa. Posteriormente, as cadeias laterais são ligadas à estrutura principal do ácido carboxílico, por exemplo, por reações de esterificação, amidação ou eterização com alcoóis, aminas e similares. Tais reações análogas de polímero,
20 bem como polímeros tipo pente resultantes, são descritos, por exemplo, em WO 97/35814, WO 95/09821, DE 100 15 135 A1, EP 1 138 697 A1, EP 1 348 729 A1 e WO 2005/090416. Detalhes sobre a reação análoga do polímero são divulgados, por exemplo, em EP 1 138 697 B1 na página 7, linha 20 à página 8, linha 50, bem como nos seus Exemplos, ou em EP 1 061 089 B1 na página 4,
25 linha 54 à página 5, linha 38, bem como nos seus exemplos. Em uma modalidade preferida da invenção, os polímeros tipo pente são aqueles que foram obtidos pela reação análoga do polímero.

De acordo com a invenção, o segundo polímero é um condensado de pelo menos um composto aromático com formaldeído, ou é um lignossulfonato. Como
30 o primeiro polímero, o segundo polímero é um dispersante para uma composição hidraulicamente ligante, preferencialmente um fluidizante. Tais compostos são também referidos como "altos redutores de água". Os condensados de compostos aromáticos com formaldeído, bem como lignossulfonatos, são dispersantes ou fluidizantes conhecidos para composições hidraulicamente ligantes.
35 Normalmente, eles conferem uma redução de água de cerca de 10% a 20% para uma composição hidraulicamente ligante, especificamente cimento.

Como usado neste documento, um "condensado" é um composto, que foi obtido por pelo menos uma reação de condensação. Normalmente, a síntese de tais condensados compreende uma etapa de polimerização posterior de unidades precursoras do condensado. Uma vez que a reação de condensação produz condensados de múltiplos precursores monoméricos, a reação global é uma reação de polimerização e o condensado é um polímero. Como usado neste documento, um "polímero" é obtido por polimerização, mas pode compreender apenas um número reduzido de unidades monoméricas, tais como 2 ou 3 unidades monoméricas.

Em uma modalidade preferida da invenção, o segundo polímero é um sulfonato. Os sulfonatos são ânions com a fórmula geral $R-SO_2O^-$, em que R é um resíduo orgânico, tal como metila ou fenila. Os sulfonatos são as bases conjugadas de ácidos sulfônicos com a fórmula RSO_2OH .

Especificamente, o segundo polímero é um sulfonato de melamina, sulfonato de naftaleno ou sulfonato de lignina. Preferencialmente, este é um condensado de formaldeído de sulfonato de melamina, um condensado de formaldeído de sulfonato de naftaleno, ou um lignossulfonato. Os condensados podem compreender porções químicas adicionais que foram incluídas por condensação, ou outras modificações.

É especialmente preferido que o segundo polímero seja um condensado de melamina-sulfonato-formaldeído. Preferencialmente, o condensado compreende entre cerca de 2 a 50, mais preferencialmente entre cerca de 3 a 20 subunidades de melamina. Preferencialmente, o segundo polímero é um polímero linear. Especificamente, as subunidades de melamina são alinhadas em uma cadeia molecular linear. O condensado pode ser sintetizado em uma reação de múltiplas etapas, em que na primeira a melamina é reagida com formaldeído e pirossulfito, e posteriormente sulfonada com ácido sulfanílico, para obter um condensado primário. O condensado primário é de tamanho relativamente pequeno e pode compreender uma média de cerca de duas melaminas por molécula. Posteriormente, os condensados primários podem ser polimerizados para obter um condensado do comprimento desejado. Os condensados de melamina-sulfonato-formaldeído são dispersantes conhecidos para composições de cimento. Tais condensados estão comercialmente disponíveis, por exemplo, sob a marca Sikament de Sika, CH.

Em outra modalidade da invenção, o segundo polímero é um condensado de formaldeído de sulfonato de naftaleno. Similar ao descrito acima para o

condensado de melamina, o condensado de naftaleno é obtido a partir de formaldeído e naftaleno e sulfonado com a finalidade de introduzir uma quantidade desejada de grupos sulfônicos. Tais sulfonatos de naftaleno são também dispersantes conhecidos para composições hidraulicamente ligantes, especificamente como fluidizantes.

Em outra modalidade da invenção, o segundo polímero é um lignossulfonato. Os lignossulfonatos são polímeros aniônicos solúveis em água, que são subprodutos da produção de polpa de madeira. Eles também são usados como dispersantes e fluidizantes para composições hidraulicamente ligantes.

Em uma modalidade preferida da invenção, o peso molecular médio (Mw) do condensado é 1'000 a 50'000 g/mol, em particular 2'000 - 10'000 g/mol.

O condensado está na forma de um sal (com grupos carboxila neutralizados), um ácido livre, ou parcialmente neutralizado. Preferencialmente, o condensado é neutralizado ou pelo menos parcialmente neutralizado, pois a solubilidade na solução aquosa é maior e os grupos carboxila iônicos são vantajosos para a função de dispersante.

Em uma modalidade específica, o segundo polímero fornecido na etapa b) não é fosfatizado. Mais especificamente, o segundo polímero fornecido na etapa b) não é preferencialmente um produto de policondensação contendo (I) pelo menos uma unidade estrutural com uma subunidade aromática ou heteroaromática e pelo menos uma cadeia lateral de poliéter, e (II) pelo menos uma unidade estrutural fosfatada com uma subunidade aromática ou heteroaromática.

Ainda mais especificamente, o segundo polímero fornecido na etapa b) não é preferencialmente um policondensado fosfatizado de acordo com o WO2011/029711, reivindicação 1, b). Nesta modalidade, o segundo polímero, portanto, não é preferencialmente um produto de policondensação contendo (I) pelo menos uma unidade estrutural com uma subunidade aromática ou heteroaromática e pelo menos uma cadeia lateral de poliéter, e (II) pelo menos uma unidade estrutural fosfatada com uma subunidade aromática ou heteroaromática, e (III) pelo menos uma unidade estrutural com uma subunidade aromática ou heteroaromática; a unidade estrutural (II) e a unidade estrutural (III), diferindo exclusivamente em que o grupo $OP(OH)_2$ da unidade estrutural (II) é substituído por H na unidade estrutural (III), e a unidade estrutural (III) não é a mesma que a unidade estrutural (I).

Em uma modalidade específica, a solução seca por pulverização e/ou o dispersante sólido produzidos de acordo com o processo inventivo não compreendem um policondensado fosfatizado. Mais especificamente, a solução seca por pulverização e/ou o dispersante sólido produzidos de acordo com o processo inventivo preferencialmente não compreendem um produto de policondensação contendo (I) pelo menos uma unidade estrutural com uma subunidade aromática ou heteroaromática e pelo menos uma cadeia lateral de poliéter, e (II) pelo menos uma unidade estrutural fosfatada com uma subunidade aromática ou heteroaromática.

Ainda mais especificamente, a solução seca por pulverização e/ou o dispersante sólido produzidos de acordo com o processo inventivo não compreendem um policondensado fosfatizado de acordo com o WO2011/029711, reivindicação 1, b). Nesta modalidade, a solução seca por pulverização e/ou o dispersante sólido produzidos de acordo com o processo inventivo preferencialmente não compreendem um produto de policondensação contendo (I) pelo menos uma unidade estrutural com uma subunidade aromática ou heteroaromática e pelo menos uma cadeia lateral de poliéter, e (II) pelo menos uma unidade estrutural fosfatado com uma subunidade aromática ou heteroaromática e (III) pelo menos uma unidade estrutural com uma subunidade aromática ou heteroaromática; a unidade estrutural (II) e a unidade estrutural (III), diferindo exclusivamente em que o grupo $OP(OH)_2$ da unidade estrutural (II) é substituído por H na unidade estrutural (III), e a unidade estrutural (III) não é a mesma que a unidade estrutural (I).

De acordo com a invenção, uma solução aquosa é preparada, que compreende o primeiro e o segundo polímeros. A solução pode compreender dois ou mais diferentes primeiros polímeros e/ou segundos polímeros. Se necessário a solução aquosa é misturada, por exemplo, agitada, até que os polímeros tipo pente e os condensados sejam dissolvidos. Uma vez que os sais do polímero tipo pente e do condensado são aniônicos, eles são solúveis em água até concentrações relativamente altas. A solução é uma solução típica, em que as moléculas do polímero tipo pente e do condensado são dissolvidas. Desse modo, a solução aquosa preparada na etapa c) da invenção não é uma dispersão das partículas. Em outras palavras, não é um látex. Especificamente, a solução não compreende partículas insolúveis, por exemplo, de polímeros termoplásticos, tais como partículas acima de 1 μm ou acima de 10 nm de diâmetro.

Em uma etapa subsequente d), a solução aquosa é seca por pulverização. A secagem por pulverização é um método conhecido para produzir um pó seco de um líquido por pulverização em combinação com secagem rápida da solução com um gás quente. O processo é realizado em um aparelho secador por pulverização. O líquido é disperso com um bocal de pulverização ou um atomizador.

Preferencialmente, a solução aquosa é pré-aquecida antes de entrar no secador de pulverização. A secagem por pulverização pode ser realizada a uma temperatura de entrada entre 100 e 300°C, preferencialmente entre 150 e 250°C. A temperatura de saída pode estar entre 80 e 200°C, mais preferencialmente entre 120 e 150°C. O produto em pó resultante pode ser peneirado para remover pequenos aglomerados, que podem potencialmente ser formados.

De acordo com o processo inventivo, um pó seco é obtido, que tem uma boa fluidez. Isto foi surpreendente, pois o próprio polímero tipo pente, isto é, os ésteres e éteres de policarboxilato, não é secável por pulverização a partir das soluções aquosas. Ao tentar secar por pulverização soluções aquosas de polímeros tipo pente sem aditivos condensados, na melhor das hipóteses, produtos tipo cera serão obtidos.

Em modalidades preferidas da invenção, o dispersante sólido é um pó. O pó pode ser convertido em outras formas sólidas, por exemplo, por prensagem. Desse modo, o dispersante sólido inventivo pode também ser um granulado, um bloco moldado, uma aba ou similares.

Em uma modalidade preferida da invenção, a solução aquosa, antes da secagem por pulverização, compreende:

- i. 5 a 60%, preferencialmente 10 a 30% (p/p) dos primeiros polímeros,
- ii. 5 a 60%, preferencialmente 10 a 30% (p/p) dos segundos polímeros, e iii. 20 a 80%, preferencialmente de 40 a 80%, (p/p) de água.

A solução aquosa pode compreender outros aditivos solúveis. Geralmente, as soluções dos respectivos polímeros tipo pente e dos condensados compreendem pequenas quantidades de aditivos. Os aditivos podem ser produtos químicos residuais ou subprodutos do processo de produção, ou substâncias que estabilizam soluções de polímero tipo pente. Por exemplo, os aditivos podem ser sais, especialmente sais tamponantes, alcoóis, polissacarídeos ou sais de sulfonato. Os aditivos podem ser aditivos funcionais, tais como agentes antiespumantes ou corantes. Preferencialmente, o teor de aditivos sólidos está

abaixo de 10% em peso, mais preferencialmente abaixo de 5% em peso ou abaixo de 3% em peso.

Preferencialmente, a razão (p/p) do primeiro polímero e do segundo polímero em solução aquosa seca por pulverização está entre 2 para 1 e 1 para 2, mais preferencialmente entre 1,5 para 1 e 1 para 1,5, ou entre 1,2 para 1 e 1 para 1,2. Em uma modalidade preferida específica, a razão é de cerca de 1 para 1 (aproximadamente igual).

Em uma modalidade preferida, o pH da solução aquosa seca por pulverização está entre 5 e 9, mais preferencialmente entre 6 e 8. A solução aquosa para secagem por pulverização pode ser obtida pela mistura de uma solução do primeiro polímero, tendo um pH entre 2 e 7, preferencialmente entre 3,5 e 6,5, com uma solução do segundo polímero, tendo um pH entre 8 e 14, preferencialmente entre 10 e 13; sem adaptação adicional do pH antes da secagem por pulverização.

Em uma modalidade preferida, a solução aquosa para a secagem por pulverização é preparada pela mistura de soluções aquosas do primeiro polímero e do segundo polímero.

Preferencialmente, a solução aquosa para a secagem por pulverização é preparada a uma temperatura entre 15°C e 40°C, preferencialmente à temperatura ambiente. Preferencialmente, a solução aquosa é pré-aquecida antes da secagem por pulverização, por exemplo, a uma temperatura entre 50°C e 80°C.

Outro objeto da invenção é um dispersante sólido para uma composição hidraulicamente ligante, em que o dispersante sólido é obtido pelo processo inventivo.

Em uma modalidade preferida da invenção, o dispersante sólido da invenção compreende:

- I. 5 a 95%, preferencialmente 25 a 75% (p/p) dos primeiros polímeros e
- II. 5 a 95%, preferencialmente 25 a 75% (p/p) dos segundos polímeros, em que a quantidade total de polímeros i e ii. é de pelo menos 80% ou, pelo menos 90%, preferencialmente pelo menos 95% (p/p).

Em outra modalidade preferida da invenção, o dispersante sólido da invenção compreende:

- I. pelo menos 10%, preferencialmente pelo menos 20% (p/p) dos primeiros polímeros e

II. pelo menos 10%, preferencialmente pelo menos 20% (p/p) dos segundos polímeros, em que a quantidade total de polímeros i e ii. é de pelo menos 80% ou, pelo menos 90%, preferencialmente pelo menos 95% (p/p).

5 Preferencialmente, o dispersante sólido está na forma de um pó fino. O pó seco por pulverização inventivo tem uma microestrutura única, que é diferente daquela de PCEs secos de forma convencional e confere propriedades vantajosas ao pó.

10 Pela secagem por pulverização, um pó muito fino é obtido facilmente. Preferencialmente, o tamanho de partícula global do pó seco por pulverização (pelo menos 98% das partículas) está abaixo de 700 μm , preferencialmente abaixo de 500 μm ou mais preferencialmente abaixo de 250 μm . O tamanho de partícula pode ser medido por difração a laser, preferencialmente com um dispositivo Mastersizer 2000 (marca de Malvern Instruments Ltd, GB).

15 Em uma modalidade preferida, o tamanho de partícula médio (d50%) está entre 40 μm e μm 100, mais preferencialmente entre 60 μm e 80 μm . Produtos de PCE secos comercialmente disponíveis têm tamanhos médios de partícula maiores, por exemplo, entre 100 μm e 400 μm . O tamanho de partícula médio pode ser medido por difração a laser, preferencialmente com um dispositivo Mastersizer 2000 (marca de Malvern Instruments Ltd, GB).

20 Em contraste, pós de PCE convencionais são preparados por depleção de água lenta e tendem a ter partículas maiores. Por exemplo, os pós de PCE sólidos, que estão disponíveis sob a marca Viscocrete 125 ou 111 de Sika, CH, têm tamanhos médios de partícula de cerca de 370 e 140 μm . Desse modo, o pó inventivo tem um fluxo de pó alto e pode ser misturado homogeneamente com
25 outros componentes, tal como argamassa.

Preferencialmente, o pH do dispersante inventivo está entre 5 e 9, mais preferencialmente entre 6 e 8, por exemplo, cerca de 7 (medido em solução aquosa a 4% (p/p). Em comparação, produtos de PCE secos têm valores de pH entre 3 e 4. Por exemplo, PCEs secos disponíveis sob a marca Viscocrete 125 ou
30 225 de Sika, CH, têm valores de pH de cerca de 3,8 e 3,2. O pH neutro do dispersante inventivo não altera significativamente o pH de uma composição, tal como argamassa. O pH neutro também é esperado conferir ao polímero uma estabilidade de armazenamento de longo tempo aumentada.

35 Além disso, partículas secas por pulverização têm normalmente uma microestrutura única, que é diferente de partículas secas por outros métodos, tal como depleção de água lenta. Geralmente, partículas secas por pulverização se

assemelham a esferas. Em contraste, as partículas de PCE convencionalmente secas, tais como VC 125 e VC 111, têm formatos predominantemente amorfos com cantos e bordas irregulares.

Além disso, as partículas secas por pulverização têm uma densidade
5 relativamente baixa. Especificamente, elas tendem a ter uma densidade relativamente baixa nas seções interiores e exteriores de densidade relativamente alta. As partículas secas por pulverização se assemelham, assim, a "esferas ocas" até certo ponto. Por exemplo, a densidade aparente global do pó inventivo está entre 0,4 e 0,75, especificamente entre 0,5 e 0,7. Em comparação, a
10 densidade aparente de VC111 é de cerca de 0,78 e de VC125 é de cerca de 0,81. A densidade aparente pode ser medida manualmente ou automaticamente, por exemplo, aplicando 10 socos (*taps*), ou preferível até que valores constantes sejam obtidos. Acredita-se que a estrutura global e o tamanho de partículas pequenas medeiam dissolução em água rápida e uniforme, considerando que a
15 agregação e a aglutinação são evitadas.

Outro objeto da invenção é o uso de um dispersante sólido inventivo como um dispersante para uma composição hidraulicamente ligante, preferencialmente como um fluidizante. Em uma modalidade preferida, o uso é para aumentar o fluxo da composição hidraulicamente ligante, mais preferencialmente após pelo
20 menos 30 min ou pelo menos 60 min após a preparação da composição de argamassa.

Preferencialmente, a composição de ligante hidráulico é o cimento, por exemplo, um cimento Portland. O ligante hidráulico pode também ser gesso ou cal. A composição de ligante hidráulico pode compreender outros aditivos
25 conhecidos, tais como preenchimentos.

O processo inventivo e o dispersante sólido resolvem os problemas acima mencionados. A invenção fornece um processo simples e eficiente para a produção de dispersantes sólidos secos, compreendendo polímeros tipo pente. O único aditivo exigido é um fluidizante de polímero. A composição de dispersante
30 sólido da invenção é um fluidizante eficiente. A inclusão de outros aditivos, tais como sais inorgânicos ou agentes redutores, que poderiam afetar prejudicialmente as propriedades da composição hidraulicamente ligante, não é necessária. Além disso, as modificações químicas específicas dos polímeros tipo pente não são necessárias e o dispersante sólido pode compreender qualquer
35 polímero tipo pente de PCE desejado.

O dispersante sólido seco está disponível como um pó fino, com uma fluidez de pó alta e teor de água baixo. Este pode ser dissolvido rapidamente e homogeneamente na água. Desse modo, a trabalhabilidade é boa. Este pode ser armazenado e transportado economicamente, em comparação com as soluções de polímero tipo pente líquidas, que normalmente compreendem cerca de 60% em peso de água.

O dispersante inventivo é um fluidizante eficiente. As propriedades fluidizantes em uma composição de cimento são comparáveis àquelas de outros PCEs e melhores do que aquelas de condensado de formaldeído de sulfonato de melamina sozinho, especialmente após períodos prolongados, tais como 30 min ou 60 min após a preparação de argamassa. Os primeiro e segundo polímeros podem ser adaptados um ao outro, de modo que dispersantes sólidos com propriedades desejadas específicas sejam obtidos.

Explicação das figuras:

A figura 1 mostra uma imagem estereoscópica de um pó de PCE seco do estado da técnica da marca Viscocrete 111, Sika, CH. Duas distâncias de comprimento ("*largo*") são marcadas como L1 (150,0 μm) e L2 (37,0 μm).

A figura 2 mostra uma imagem estereoscópica de um pó de PCE seco do estado da técnica da marca Viscocrete 125, Sika, CH. Duas distâncias de comprimento ("*largo*") são marcadas como L1 (158,7 μm) e L2 (63,0 μm).

A figura 3 mostra uma imagem estereoscópica de um pó inventivo. Uma distância de comprimento ("*largo*") é marcada como L1 (37,0 μm).

Exemplos

Exemplo 1: Produção de um Dispersante Sólido

500 kg de Sikament R-550C (marca de Sika, CH), um policarboxilato de classe de pente com uma estrutura principal poliacrílica e uma cadeia lateral de PEG combinada por um éster, Mw de cerca de 21500, 40% s. c, pH 5,5 a 6,5, foram misturados com 500 kg de Sikament FF-86 (marca de Sika, CH), uma resina de formaldeído de melamina sulfonado (SMF) em 40% s. c, pH 10 a 13, à temperatura ambiente (25°C) em um reator convencional de capacidade de 1,5 m³ com um agitador de par durante 20 minutos até que uma mistura homogênea fosse obtida. Esta mistura foi ligeiramente aquecida a 60°C para diminuir a viscosidade e custos de energia durante a secagem por pulverização. A secagem por pulverização foi realizada à temperatura de entrada de 200°C e 120 a 150°C na saída (usando o ar aquecido). O produto resultante passado através de uma peneira para separar eventualmente partes cerosas ou xaroposas formadas (< 1%

p/p). O produto seco por pulverização final pode ser armazenado dentro de sacos revestidos de 25 kg durante cerca de 1 ano.

Exemplo 2: Produção de um Dispersante Sólido

200 kg de Viscocrete PC-2 (marca de Sika, CH), um policarboxilato e
 5 polímero tipo pente com uma estrutura principal polimetacrílica e uma cadeia lateral de PEG ligada por uma ligação de éter, 50% s. c, pH 3,5 a 5,5, foram misturados com 800 kg de Sikament FF-86, uma resina de formaldeído de melamina sulfonado (SMF) em 40% s. c, pH 10 a 13, à temperatura ambiente (25°C) em um reator convencional de capacidade de 1,5 m³ com um agitador de
 10 pá durante 20 minutos até que uma mistura homogênea fosse obtida. Esta mistura foi ligeiramente aquecida a 60°C para diminuir a viscosidade e custos de energia durante a secagem por pulverização. A secagem por pulverização foi realizada à temperatura de entrada de 200°C e 120 a 150°C na saída (usando o ar aquecido). O produto seco por pulverização final pode ser armazenado dentro
 15 de sacos revestidos de 25 kg durante cerca de 1 ano.

Exemplos 3 a 8: Determinação do Fluxo e Propriedades Mecânicas de Composições de Argamassa

As composições de argamassa foram preparadas com vários PCEs e composições de PCE. O cimento usado foi o cimento pozolânico Portland
 20 (Cement Melon Plus) com uma razão de cimento:agregados de 1:3. Testes de fluxo da argamassa foram realizados de acordo com o método de teste padrão ASTM C1437 para o fluxo de argamassas de cimento hidráulico. O fluxo da argamassa padrão, sem adição de PCE, foi de 10 a 12 cm. Nos exemplos inventivos 3 e 8, composições de dispersante secas por pulverização preparadas
 25 de acordo com o exemplo 1 foram usadas. Nos exemplos comparativos 4 a 7, os PCEs em pó comercialmente disponíveis foram adicionados (marca Viscocrete, Sika, CH). Os fluidizantes e as condições são mostrados na tabela 1. W/C é o teor de água e A/C é o teor de PCE das composições de argamassa (% em peso, respectivamente).

30 Os resultados são resumidos na tabela 1. O dispersante sólido inventivo é referido como "PCE seco por pulverização". Os resultados mostram que PCEs secos por pulverização têm boas propriedades dispersantes. O fluxo inicial ou as composições de argamassa são similares àqueles de PCEs em pó comparativos. Em 30 min e 60 min, as composições de argamassa compreendendo PCEs secos
 35 por pulverização são capazes de manter seu fluxo. Esta descoberta foi surpreendente, pois condensados de formaldeído de sulfonato de melamina são

conhecidos por diminuir o fluxo de composições de argamassa após 30 min ou 60 min.

As propriedades mecânicas das argamassas foram examinadas no método de teste padrão para resistência à compressão de acordo com ASTM C109-5 C109M (testes 1, 2 e 3). Os resultados são resumidos na tabela 1. Os resultados mostram que argamassas com PCEs secos por pulverização têm a resistência à compressão aprimorada.

Tabela 1: Resumo das condições e resultados dos exemplos 3 a 8

Ex	PCE	W/C	A/C	Fluxo [cm]	Fluxo [cm]	Fluxo [cm]	σ_c , [Kgf/cm ²]	σ_c , [Kgf/cm ²]	σ_c , [Kgf/cm ²]
				0 min	30 min	60 min	1d	7d	28d
3	Pó de PCE seco por pulverização	0,55	0,5	21,5	20,5	20,5	64	260	337,6
4	Pó de PCE (Viscocrete 111)	0,55	0,5	24	24	22,5	52	276	335,5
5	Pó de PCE (Viscocrete 125)	0,55	0,5	25,5	24	23	57	279	325,3
6	Pó de PCE (Viscocrete 125)	0,55	0,5	25,5	24	22,5	19,2	250	Nenhum
7	Pó de PCE (Viscocrete 111)	0,55	0,5	22,5	18,3	17	26,7	209	Nenhum
8	PCE seco por pulverização	0,55	0,5	25,5	24	20	40,7	232	Nenhum

10 Exemplos 9 a 11: Capacidade de Redução de Água

As doses de PCE em composições inventivas (ex. 10, 11) e uma composição comparativa sem PCE (ex. 9) foram ajustadas para um fluxo de 19 cm para observar a sua capacidade de redução de água. As condições e os resultados são resumidos na tabela 2. Os resultados mostram que o teor de água pode ser consideravelmente reduzido com o dispersante sólido inventivo.

Tabela 2: Resumo das condições e resultados dos exemplos 9 a 11

Ex.	Amostra	Dosagem [%]	W/C	Fluxo [cm]	W/C em relação ao plano [%]
9	Padrão (sem PCE)	0,0	0,79	19,3	100,0
10	PCE seco por pulverização	0,5	0,69	19,4	87,3
11	PCE seco por pulverização	1,0	0,63	19,3	79,7

Exemplo 12: Análise estrutural

5 Duas preparações de PCE secas de acordo com o estado da técnica (Viscocrete 111 e 125) e um pó seco por pulverização inventivo foram examinados sob o microscópio estereoscópico. Os resultados são mostrados nas figuras 1 e 2 (pós convencionais) e figura 3 (pó inventivo). As partículas inventivas são menores e aproximadamente esféricas no formato. Em comparação, as partículas convencionais são maiores e em vez de formatos amorfos com bordas e cantos. Os resultados mostram que o pó inventivo tem uma microestrutura

 10 única.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um dispersante sólido para uma composição hidraulicamente ligante, **caracterizado** pelo fato de que compreende as etapas de:

- 5 a) fornecer pelo menos um primeiro polímero, que é um polímero tipo pente tendo uma estrutura principal de polímero compreendendo grupos carboxila,
 b) fornecer pelo menos um segundo polímero, que é um condensado de, pelo menos, um composto aromático e formaldeído; ou um lignossulfonato,
 c) preparar uma solução aquosa, compreendendo o primeiro e o segundo
10 polímeros, e

 d) secar por pulverização a solução aquosa para obter o dispersante sólido.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a estrutura principal do polímero tipo pente é um ácido policarboxílico e pelo menos algumas das cadeias laterais do polímero tipo pente são poliéteres.

- 15 3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que as cadeias laterais do polímero tipo pente estão ligadas covalentemente à estrutura principal do ácido carboxílico por ligações de éster, éter e/ou amida.

 4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o ácido carboxílico é ácido poliacrílico, ácido
20 polimetacrílico ou um copolímero de ácido acrílico e ácido metacrílico.

 5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que as cadeias laterais compreendem polietilenoglicol e/ou polipropilenoglicol.

 6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o peso molecular médio (Mw) do polímero tipo
25 pente é 5'000 a 150'000 g/mol, em particular 10'000 a 100'000 g/mol, e/ou o peso molecular médio do segundo polímero é 1'000 a 50'000 g/mol, em particular 2'000 a 10'000 g/mol.

 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o segundo polímero é um sulfonato.
30

 8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o segundo polímero é um condensado de formaldeído de sulfonato de melamina, um condensado de formaldeído de sulfonato de naftaleno, ou um lignossulfonato.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o polímero tipo pente e/ou o condensado é neutralizado ou parcialmente neutralizado.

5 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que a solução aquosa, antes da secagem por pulverização, compreende:

- i. 5 a 60% (p/p) dos primeiros polímeros,
- ii. 5 a 60% (p/p) dos segundos polímeros, e
- iii. 20 a 80% (p/p) de água.

10 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo fato de que o dispersante sólido está na forma de um pó ou granulado.

12. Dispersante sólido para uma composição hidraulicamente ligante, **caracterizado** pelo fato de ser obtenível por um processo conforme definido em
15 qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

13. Dispersante sólido, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

- I. 5 a 95% (p/p) dos primeiros polímeros e
- II. 5 a 95% (p/p) dos segundos polímeros,

20 em que a quantidade total de polímeros i. e ii. é de pelo menos 90% (p/p).

14. Dispersante sólido, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, na forma de um pó fino, **caracterizado** pelo fato de que o tamanho de partícula médio d50% está entre 40 e 100 µm, preferencialmente entre 60 e 80 µm, e/ou em que o pH está entre 5 e 9, mais preferencialmente entre 6 e 8 (medido em solução
25 aquosa a 4% (p/p)).

15. Uso de um dispersante sólido conforme definido em qualquer uma das reivindicações 12 a 14, **caracterizado** pelo fato de ser como um dispersante para uma composição hidraulicamente ligante, preferencialmente um fluidizante.

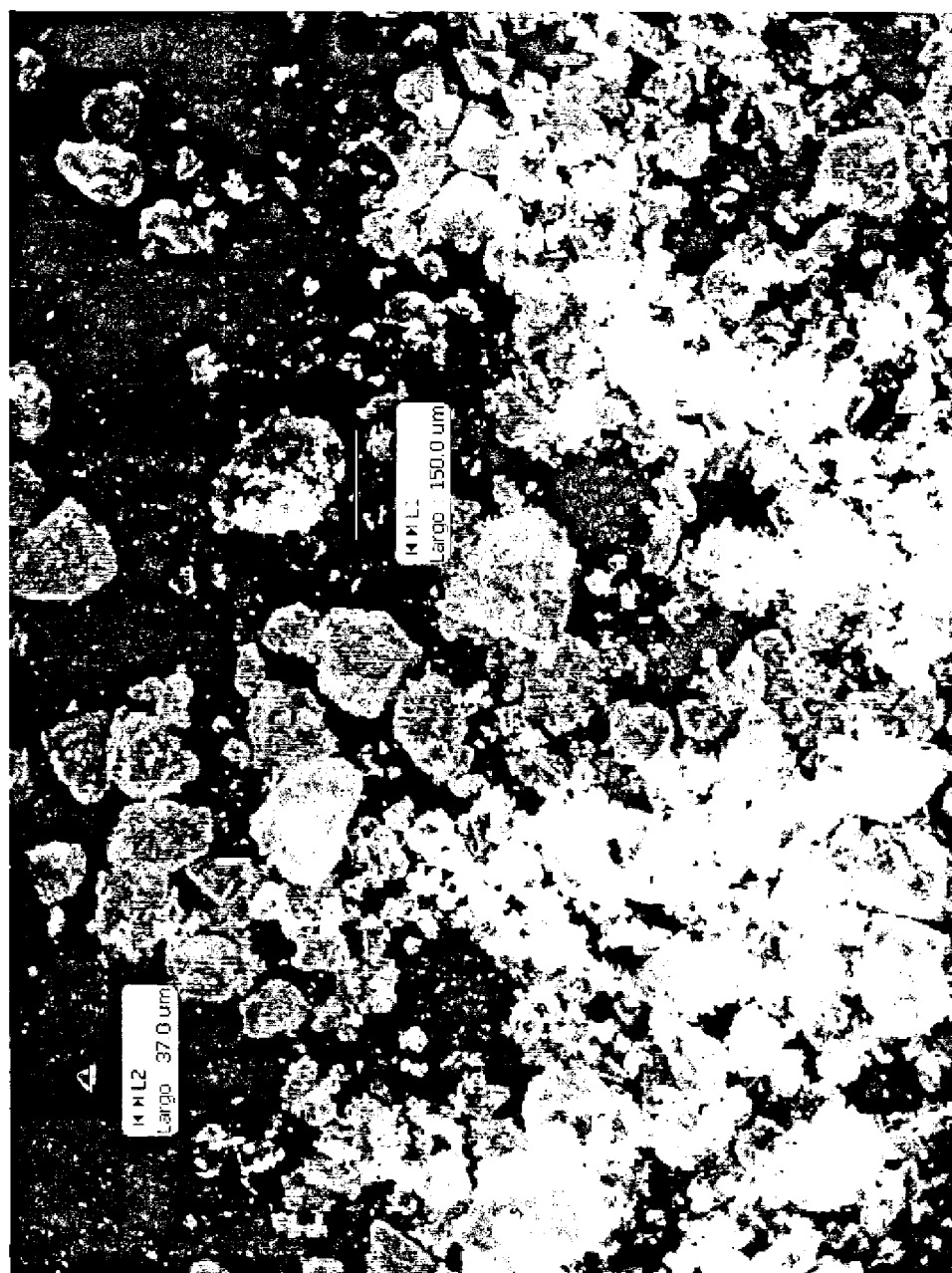


Figura 1

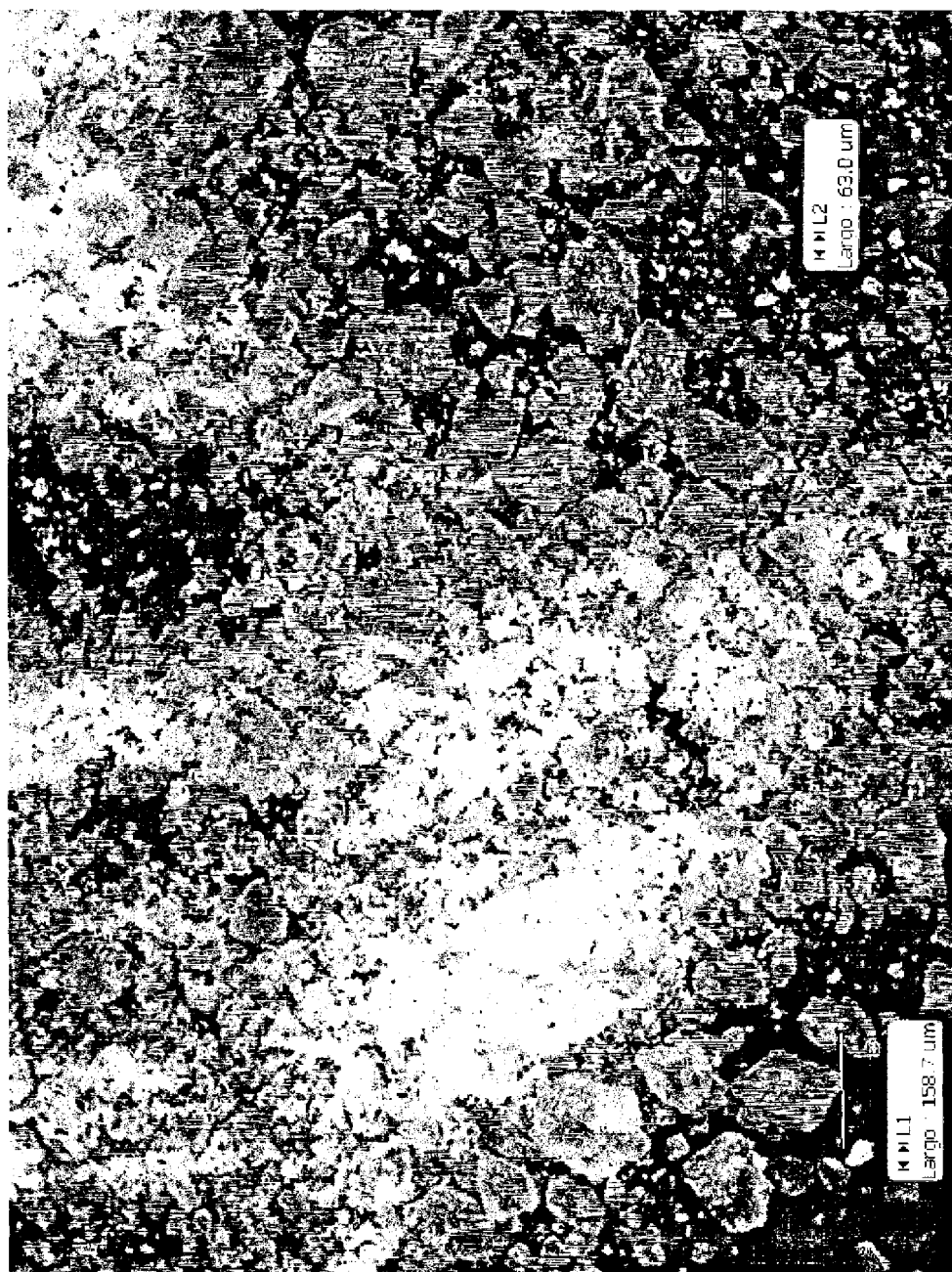


Figura 2



Figura 3