



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 845**

51 Int. Cl.:
C08F 220/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05755313 .3**

96 Fecha de presentación : **30.06.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1763546**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.03.2007**

54 Título: **Copolímeros solubles en agua que contienen grupos sulfo, método para su producción y su empleo.**

30 Prioridad: **03.07.2004 DE 10 2004 032 304**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.08.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.08.2010

73 Titular/es:
**Construction Research & Technology GmbH
Dr. Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es: **Schinabeck, Michael;
Friedrich, Stefan;
Holland, Uwe;
Pfeuffer, Thomas;
Eberwein, Michael y
Schuhbeck, Thomas**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 343 845 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

Copolímeros solubles en agua que contienen grupos sulfo, método para su producción y su empleo.

5 La presente invención se refiere a copolímeros solubles en agua que contienen grupos sulfo, método para su producción y su empleo como agentes de retención de agua, estabilizantes y modificadores de características reológicas, en sistemas acuosos de materiales de construcción a base de aglomerantes hidráulicos como cemento, cal, yeso, anhidrita etc. así como en sistemas a base de agua de pintura y revestimientos.

10 Es conocido que la adición de aditivos aglomerantes hidráulicos o bien aglomerantes hidráulicos latentes como por ejemplo cemento o yeso cambian de manera ventajosa las propiedades del material de construcción. De este modo, por ejemplo mediante la adición de un aditivo del grupo de los fluidificantes se mejora la capacidad de ser trabajado, con lo cual la fluidez mejora claramente. Sin embargo en mezclas de alta fluidez, aumenta claramente la tendencia de los componentes pesados (arena y dado el caso grava) a segregarse y a la separación de suero sobre la
15 superficie. Esto tiene efectos negativos sobre la capacidad para ser trabajado y las propiedades de cuerpo sólido de la mezcla endurecida de material de construcción. De allí que se usan estabilizantes (también descritos como agentes anti segregación, agentes contra el sangrado o modificadores de viscosidad), para impedir estos efectos indeseados. Comúnmente en mezclas acuosas de materiales de construcción se emplean sustancias originadas en polisacáridos no iónicos solubles en agua, en particular derivados de celulosa y de almidón. Pero, correspondiente con el estado de
20 la técnica, para impedir la segregación no deseada y la separación de suero también están para el uso polisacáridos generados microbiológicamente como por ejemplo goma Welan.

Los aditivos no iónicos solubles en agua a base de derivados de polisacáridos así como de polisacáridos generados microbiológicamente muestran sin embargo algunas desventajas determinantes para el uso en sistemas acuosos fluidos de construcción:

- Puesto que sobre todo las propiedades anti-sangrado y antisegregación son alcanzadas mediante el espesamiento (aumento de la viscosidad) de la mezcla de material de construcción, en el empleo de materiales fluidos de construcción se presenta un efecto negativo de las propiedades de fluidez y con ello de la capacidad para ser
30 trabajados. Además se observa también frecuentemente una muy alta adhesividad, la cual es indeseada para estas aplicaciones fluidas.
- Para determinados empleos de materiales de construcción (sobre todo hormigón) es necesario el empleo del aditivo en forma de soluciones acuosas. La producción de soluciones acuosas de los aditivos conocidos es sin embargo difícil, puesto que por ejemplo los éteres de celulosa no son bien solubles en frío y en calor y floculan parcialmente. Debido a las reacciones de degradación a lo largo del tiempo, no es suficiente la estabilidad al almacenamiento (ataque bacteriano).
- Muchos derivados de celulosa empleados en la industria de la construcción muestran propiedades retardantes
40 del fraguado.

Los derivados no iónicos solubles en agua de polisacáridos, en particular derivados de celulosa y almidón, son empleados en mezclas acuosas de materiales de construcción pero también como agentes de retención de agua, para retardar o impedir la evaporación no deseada del agua, la cual es necesaria para la hidratación y capacidad para ser
45 trabajado, o bien para retardar o impedir su salida al subsuelo.

Con tales aditivos puede controlarse la función central de la retención de agua en sistemas de pintura, limpieza, morteros adhesivos, emplastes y rellenos de juntas, pero también hormigones de inyección para la construcción de túneles así como túneles submarinos. Por ello tales aditivos tienen también decisiva influencia en la consistencia (plasticidad), tiempo disponible, poder deslizante, segregación, adhesividad, adherencia (al subsuelo y a las herramientas), estabilidad y resistencia al resbalamiento así como estabilidad de la fuerza de adhesión y a la presión o bien a la retracción.

55 También en sistemas de pinturas y revestimientos a base de agua, se emplean de modo correspondiente al estado de la técnica, entre otros, derivados de polisacáridos, para evitar la deposición de los pigmentos por ejemplo. En ello se presentan asimismo problemas con la estabilidad al almacenamiento de las mezclas, debido al ataque microbiano.

De manera predominante, hasta ahora los polímeros sintéticos con propiedades estabilizantes fueron descritos en la literatura como aditivos en lavado de huecos y en el cementado de huecos de taladro. Allí sirven para reducir la pérdida de agua de lodos de cemento hacia la formación de roca circundante. Así por ejemplo en las DE 29 31897 A1, DE 40 34 642 A1, DE 199 26 355 A1 y DE 197 52 093 C2 se proponen co- o bien terpolímeros a base de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico como sustancia auxiliar en el cementado de huecos de taladro. Estos polímeros son optimizados en los requerimientos especiales del empleo en el taladrado de huecos. En empleo en mezclas de
60 materiales de construcción como mortero y concreto o bien sistemas acuosos de pintura y revestimiento ellos muestran desventajas para el usuario, puesto que las propiedades de fluidez son limitadas tan fuertemente que no se impide la separación de suero o el poder de retención de agua no es suficiente.

En el escrito de patente JP 10053627 se describen terpolímeros de N-vinilacetamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y acrilonitrilo como estabilizantes para concreto de alta fluidez. Estos terpolímeros muestran concretamente un buen efecto estabilizante, pero no pueden impedir la separación de suero. Además la relación precio/rendimiento comparada con los éteres de celulosa es claramente más mala, puesto que con la N-vinilacetamida se emplea un monómero de precio mucho más alto, de modo que para el usuario surge una desventaja económica considerable.

En la DE 198 06 482 A1 y WO 02/10229 A1 se describen polímeros cuaternarios de molécula muy grande que contiene grupos sulfo, los cuales muestran muy buenas propiedades de retención de agua. Además ellos poseen también un muy buen efecto estabilizante y suben fuertemente la viscosidad plástica de la mezcla.

Debido a este fuerte espesamiento estos polímeros no son adecuados para mezclas fluidas de materiales de construcción o bien en sistemas a base de agua de pintura o de revestimiento, pues la capacidad que tienen para ser trabajados por parte del usuario es limitada en una medida inaceptable. Además, los polímeros descritos contienen una cierta fracción de monómeros catiónicos, los cuales son sospechosos respecto a la toxicidad a los pescados.

En sistemas de materiales de construcción no fluidos, los copolímeros descritos en DE-OS 198 06 482 y WO 02/10229 A1 muestran como desventaja que ellos no exhiben la adhesividad requerida, sobre todo en adhesivos para baldosas y también en revoques. Entonces los adhesivos para baldosas se adhieren muy poco a la paleta y se levantan nuevamente de modo perjudicial con la paleta dentada.

En ambos usos, sobre todo en aplicaciones de revoques, la insuficiente estabilidad de las oclusiones de aire representa además un problema. El aire introducido frecuentemente por los formadores de oclusiones de aire se revienta claramente después de aproximadamente 10 a 20 minutos, lo cual probablemente se atribuye a las unidades catiónicas constitutivas contenidas en los polímeros.

Además en adhesivos para baldosas pero también en revoques es indispensable el espesamiento en presencia de altas concentraciones de sal. En oposición a los polímeros según DE 198 06 482 A1, los copolímeros de molécula grande espesantes por asociación que contienen grupos sulfo según la WO 02/10 229 A1 en presencia de altas concentraciones de sal no muestran una disminución drástica de la viscosidad.

La presente invención basó su objetivo en poner a disposición copolímeros y sus usos como agentes de retención de agua, estabilizantes y modificadores de reología para sistemas acuosos de elementos de construcción así como sistemas a base de agua de pintura y revestimientos, que no exhiban las mencionadas desventajas del estado de la técnica, sino que mejoren la mala estabilidad de las oclusiones de aire y deficiente adhesividad de los polímeros sintéticos en sistemas no fluidos de materiales de construcción, exhiban un notable efecto estabilizante como estabilizantes en sistemas acuosos fluidos de materiales de construcción así como en sistemas a base de agua de pinturas y revestimientos y simultáneamente no suban fuertemente la viscosidad del sistema de manera que no se influya negativamente la capacidad para ser trabajado, o bien la presión de bombeo no aumente significativamente, en caso de mezclas de materiales de construcción bombeadas.

Además, los aditivos de los sistemas de materiales de construcción y sistemas de pinturas deberían otorgar sobresalientes propiedades técnicas de aplicación en la elaboración y en el estado endurecido o bien seco.

Este objetivo fue resuelto de acuerdo con la invención mediante los copolímeros correspondientes a la reivindicación 1.

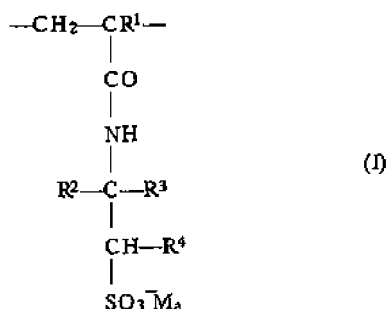
Se ha mostrado de modo sorprendente que mediante los copolímeros acordes con la invención se obtiene un considerable mejoramiento de la estabilidad de las oclusiones de aire en sistemas acuosos de materiales de construcción a base de aglomerantes hidráulicos como cemento, cal, yeso, anhidrita, etc., así como en sistemas a base de agua de pinturas y revestimientos.

Dependiendo de la composición de los copolímeros se ajusta además la modificación de la reología, el poder de retención de agua y la adhesividad de modo óptimo para las correspondientes aplicaciones, lo cual así mismo no era previsible.

Los copolímeros solubles en agua que contienen grupos sulfo correspondientes a la presente invención constan de por lo menos tres de los cuatro grupos constitutivos a), b), c) y d), donde los grupos constitutivos a) y b) son obligatorios.

ES 2 343 845 T3

El primer grupo constitutivo representa un acrílderivado o metacrílderivado sustituido que contiene grupos sulfo de la fórmula (I):



con

$\text{R}^1 =$ hidrógeno o metilo,

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 =$ hidrógeno, radical de hidrocarburo alifático con 1 a 6 átomos de carbono, un radical fenilo dado el caso sustituido con grupos metilo y

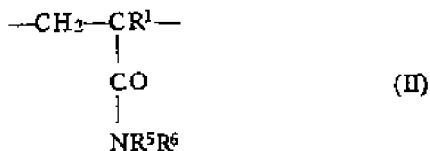
$\text{M} =$ hidrógeno, catión metálico mono o divalente, ion amonio no sustituido o sustituido con radicales orgánicos así como

$a = \frac{1}{2}$ o 1.

Como catión metálico mono o divalente encuentran aplicación preferiblemente iones sodio, potasio, calcio o magnesio. Los iones amonio sustituidos con radicales orgánicos se derivan preferiblemente de alquilaminas C_1 a C_{20} , alcanolaminas C_1 a C_{20} , cicloalquilaminas C_5 a C_8 y arilaminas C_6 a C_{14} primarias, secundarias o terciarias. Son ejemplos de las correspondientes aminas metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, ciclohexilamina, dicitclohexilamina, fenilamina así como difenilamina, en la forma de amonio con protón.

El grupo estructural a) se deriva de monómeros como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico. Se prefiere particularmente ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

El segundo grupo estructural b) corresponde a la fórmula (II):



donde

R^1 posee el significado arriba mencionado.

R^5 y R^6 representan independientemente uno de otro hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono o un radical arilo con 6 a 14 átomos de carbono.

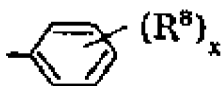
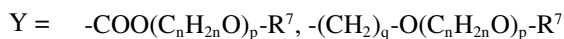
Como monómeros que forman la estructura (II), entran en consideración preferiblemente los siguientes compuestos: acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-butilacrilamida terciaria, etc.

ES 2 343 845 T3

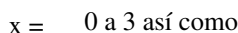
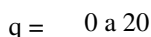
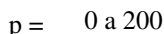
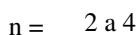
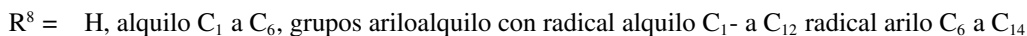
El tercer grupo estructural c) corresponde a la fórmula (III)



donde representan:



así como radical alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado con 10 a 40 átomos de carbono

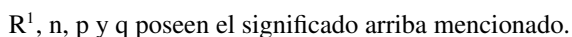
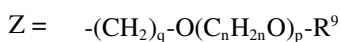


Son monómeros preferidos que forman la estructura (III) metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100, metacrilato de behenilpolietilenglicol-1100, metacrilato de estearilpolietilenglicol-1100, acrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100, triestirilfenol-polietilenglicol-1100-monoviniléter, behenil polietilenglicol-1100-monoviniléter, estearilpolietilenglicol-1100-monoviniléter, triestirilfenol-polietilenglicol-1100-viniloxi-butiléter, behenilpolietilenglicol-1100-viniloxi-butiléter, triestirilfenol-bloque de polietilenglicol-propilenglicolaliléter, bloque de behenilpolietilenglicol-propilenglicolaliléter, bloque de estearilpolietilenglicol-propilenglicolaliléter, etc.

El cuarto grupo estructural d) corresponde a la fórmula (IV)



donde representan

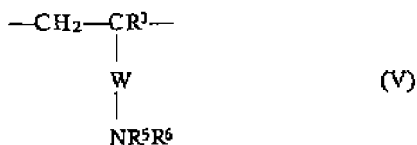


Son monómeros preferidos que forman la estructura (IV) alilpolietilenglicol-(350 a 2000), metilpolietilenglicol-(350 a 2000)-monoviniléter, polietilenglicol-(500 a 5000)-viniloxibutiléter, bloque de polietilenglicol-propilenglicol-(500 a 5000)-viniloxi-butiléter, bloque de metilpolietilenglicol-propilenglicolaliléter, etc.

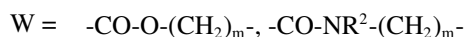
Se mira como esencial para la invención que los copolímeros estén constituidos de 3 a 96% molar del grupo estructural a), 3 a 96% molar del grupo estructural b), 0,01 a 10% molar del grupo estructural c) y/o 0,1 a 30% molar del grupo estructural d). Preferiblemente los copolímeros empleados contienen 30 a 80% molar de a), 5 a 50% molar de b), 0,1 a 5% molar de c) y/o 0,2 a 15% molar de d). En adelante se describen los copolímeros de los grupos estructurales a), b) y c) como tipo A, copolímeros de los grupos estructurales a), b), c) y d) como tipo B y copolímeros de los grupos estructurales a), b) y d) como tipo C.

ES 2 343 845 T3

Es aún posible en el marco de la presente invención que los copolímeros acordes con la invención del tipo B y C contengan hasta 50% molar, en particular hasta 20% molar, referido a la suma de % molar de los grupos estructurales a), b), c) y d), de otro grupo estructural e) de la fórmula (V).



donde representan

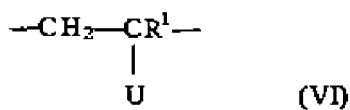


$m = 1 \text{ a } 6$ y

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5$ y R^6 poseen el significado arriba mencionado.

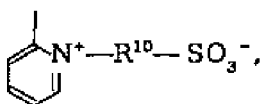
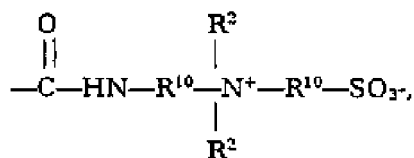
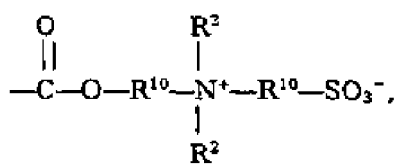
Como monómeros que forman la estructura (V) entran en consideración preferiblemente los siguientes compuestos: [3-(metacriloilamino)-propil]-dimetilamina, [3-(acriloilamino)-propil]-dimetilamina, [2-(metacriloiloxi)-etil]-dimetilamina, [2-(acriloil-oxi)-etil]-dimetilamina, [2-(metacriloil-oxi)-etil]-dietilamina, [2-(acriloil-oxi)-etil]-dietilamina etc.

Es aún posible en el marco de la presente invención que en los copolímeros acordes con la invención se reemplace hasta 50% del grupo estructural a) por un monómero de betaína que contiene ácido sulfónico de la fórmula (VI).



donde representan

$\text{U} =$



R¹⁰ =



así como

10 R¹, R² y m poseen el significado arriba mencionado.

15 Como monómeros que forman la estructura (VI), entran preferiblemente en consideración los siguientes compuestos: N-(3-sulfopropil)-N-metacriloxietil-N,N-dimetil-amonio-betaína, N-(3-sulfopropil)-N-metacrilamidopropil-N,N-dimetil-amonio-betaína y 1-(3-sulfopropil)-2-vinil-piridinio-betaína. Aunque éstos monómeros contienen también un grupo catiónico constituyente, no repercuten de manera negativa en la estabilidad de las oclusiones de aire en el uso.

20 Dado el caso, mediante la incorporación adicional de pequeñas cantidad de entrelazantes, los copolímeros pueden obtener una estructura ligeramente ramificada o entrelazada. Son ejemplos de tales componentes entrelazantes las trialilaminas, cloruro de trialilmetilamonio, cloruro de tetraalilamonio, N,N'-metilenbisacrilamida; bismetacrilato de trietilenglicol, bisacrilato de trietilenglicol, bismetacrilato de polietilenglicol(400) y bisacrilato de polietilenglicol (400). Se permite usar estos compuestos sólo en tales cantidades que se obtienen siempre copolímeros aún solubles en agua. En general la concentración rara vez está por encima de 0,1% molar referido a la suma de los grupos estructurales a), b), c), d), e) y f), sin embargo un experto puede fácilmente determinar la cantidad utilizable de componente entrelazante.

30 La producción de los copolímeros acordes con la invención ocurre en una forma de por sí conocida a través de la unión de los monómeros que forman las estructuras a) a d), mediante la unión por radicales libres, polimerización en seco, polimerización en solución, polimerización en gel, polimerización en emulsión, polimerización en dispersión o polimerización en suspensión, iónicas o de complejos de coordinación. Puesto que los productos acordes con la invención son copolímeros solubles en agua, se prefiere la polimerización en fase acuosa, la polimerización en emulsión invertida o bien la polimerización en suspensión inversa. En particularmente preferidas de operar, la reacción ocurre como polimerización en gel en fase acuosa.

35 En la polimerización preferida en gel, es ventajoso cuando se polimeriza a bajas temperaturas de reacción y con un sistema iniciador adecuado. Mediante la combinación de los sistemas iniciadores (iniciadores azo y sistema redox), los cuales son comenzados térmicamente primero por vía fotoquímica a temperaturas bajas y a continuación debido al carácter isotérmico en la polimerización, puede alcanzarse un rendimiento $\geq 99\%$.

40 Pueden asimismo emplearse otras sustancias auxiliares, como regulador de peso molecular, por ejemplo ácido tioglicólico, mercaptoetanol, ácido fórmico e hipofosfito de sodio.

45 El acondicionamiento del bloque de gel es facilitado mediante empleo de un agente de separación (por ejemplo Sitren 595 de la compañía Goldschmidt), el cual impide la adherencia del gránulo de gel. Las partículas de gel con capacidad de fluir son mediante ello fácilmente distribuidas sobre una red de secado. Con ello se facilita el proceso de secado y concretamente puede acortarse el tiempo de secado.

50 La polimerización en gel ocurre preferiblemente a -5 a 50°C, donde se ajusta la concentración de la solución acuosa preferiblemente a 35 a 70% en peso. Para la ejecución de la polimerización según una forma preferida de operar, se disuelven en agua los derivados de (met)acrilato que contienen grupos sulfo en su forma ácida comercial común, se neutraliza mediante la adición de un hidróxido de metal alcalino, se mezcla bajo agitación con otros monómeros que se van a emplear así como con tampones, reguladores de peso molecular, entre otros agentes auxiliares de polimerización. Después de ajustar el valor de pH de polimerización, el cual está preferiblemente entre 4 y 9, ocurre un lavado de la mezcla con un gas protector como el helio o nitrógeno y a continuación el calentamiento o enfriamiento hasta la correspondiente temperatura de polimerización. Si se elige como forma de operar la polimerización en gel sin agitación, se polimeriza preferiblemente en espesores de capa de 2 a 20 cm, en particular 8 a 10 cm en condiciones adiabáticas de reacción. Se comienza la polimerización mediante la adición de iniciador de polimerización y mediante la irradiación con luz UV a bajas temperaturas (entre -5 y 10°C). Después del rendimiento completo del monómero se desmenuza el polímero empleando un agente de separación (por ejemplo Sitren 595 de la compañía Goldschmidt), para acelerar el secado mediante una mayor superficie.

65 Mediante las condiciones de reacción y secado tan cuidadosos como sea posible, pueden evitarse reacciones secundarias de entrelazamiento, de manera que se obtiene polímero que posee una fracción de gel muy pequeña.

Los copolímeros acordes con la invención poseen preferiblemente un peso molecular promedio M_n de 50.000 a 20.000.000 g/mol y son notablemente adecuados como aditivos para sistemas acuosos de material de construcción que

contienen aglutinantes hidráulicos como cemento, cal, yeso, anhidrita, etc. Además ellos son utilizables en sistemas a base de agua de pinturas y revestimientos.

Los copolímeros del tipo A de las unidades constituyentes a), b) y c) muestran sorprendentemente muy buena estabilidad de las oclusiones de aire. Además ellos poseen muy buenas propiedades de retención de agua y propiedades espesantes estables frente a la sal así como buena adhesividad (por ejemplo en un mortero fluido adherente). Para obtener las propiedades restantes positivas, los copolímeros del tipo B de las unidades constituyentes a), b), c) y d) muestran adicionalmente una sobresaliente adhesividad. Ambos copolímeros del tipo A y B acordes con la invención son adecuados de manera notable para el empleo en sistemas de materiales no fluidos de construcción como por ejemplo adhesivos fluidos, revoques y rellenos para juntas. Ellos atribuyen a estos materiales de construcción propiedades técnicas de aplicación notables tanto en el estado de la mezcla que va a ser trabajada como también en el estado endurecido o bien seco.

Los copolímeros del tipo C de las unidades constituyentes a), b) y d) poseen concretamente asimismo una muy buena estabilidad de las oclusiones de aire, sin embargo se reducen de manera considerable las propiedades de retención de agua, adhesividad y propiedades espesantes, cuando se les compara con los polímeros del tipo A y B. Sin embargo, en sistemas de materiales de construcción de alta fluidez, ya en baja dosificación los copolímeros del tipo C poseen propiedades estabilizantes sobresalientes e impiden la separación de suero sobre la superficie. Ellos le otorgan sobresalientes propiedades técnicas de aplicación a masas de automezclado para emplastes para el suelo, mortero de llenado y mortero para reparaciones, adhesivos para baldosas, hormigón fluido, hormigón autoespesante, hormigón submarino, mortero submarino, sustancias para pinturas que contienen pigmentos, entre otros, tanto en el estado de mezcla que va a ser trabajada como también en el estado endurecido o bien seco. En ello mediante la adición de los copolímeros la viscosidad (viscosidad plástica) de la mezcla de materiales de construcción no aumenta esencialmente y la frontera de fluidez permanece casi sin modificación. Con ello, la capacidad para ser trabajado del sistema fluido de materiales de construcción no se ve perjudicada. Además, las soluciones acuosas de los copolímeros C exhiben una muy buena estabilidad al almacenamiento.

Los copolímeros acordes con la invención del tipo B y C se distinguen además porque mediante la unidad constituyente d) presente se reduce la temperatura de transición al vidrio, lo cual es ventajoso para la aplicación en sistemas a base de agua de pinturas y revestimientos. Este efecto es aún fortalecido cuando están presentes los componentes monoméricos del grupo estructural e).

Los copolímeros acordes con la invención pueden también ser empleados en combinación con derivados no iónicos de polisacáridos como metilcelulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) así como goma Welan o goma Diutan.

Dependiendo del tipo de aplicación, las cantidades preferidas de uso de los copolímeros acordes con la invención están entre 0,001 y 5% en peso referido al peso seco del sistema de material de construcción, sistema de pinturas o bien sistema de revestimientos.

Para su empleo acorde con la invención, los copolímeros secos son suministrados en forma de polvo para aplicaciones de mortero seco (por ejemplo adhesivos fluidos, mortero de llenado, adhesivos para baldosa). En ello se elige la distribución de tamaño de las partículas mediante el ajuste de los parámetros de molienda, de modo que el diámetro promedio de las partículas es menor a $100\ \mu\text{m}$ y la fracción de partículas con un diámetro mayor a $200\ \mu\text{m}$ es inferior a 2% en peso. Se prefieren aquellos polvos cuyo diámetro promedio de partícula es inferior a $60\ \mu\text{m}$ y la fracción de partículas con un diámetro promedio superior a $120\ \mu\text{m}$ es menor a 2% en peso. De modo particular se prefieren aquellos polvos cuyo diámetro promedio de partícula es inferior a $50\ \mu\text{m}$ y la fracción de partículas con un diámetro mayor de $100\ \mu\text{m}$ es menor a 2% en peso.

Por el contrario, en el hormigón se emplean aditivos en general y también estabilizantes en especial preferiblemente en forma de soluciones acuosas. Para la producción de las soluciones son adecuados en particular los granulados grandes de los copolímeros acordes con la invención con un diámetro promedio de partícula entre $300\ \mu\text{m}$ y $800\ \mu\text{m}$, donde la fracción de partículas con un diámetro menor a $100\ \mu\text{m}$ es menor a 2% en peso. Lo mismo vale cuando los copolímeros acordes con la invención se diluyen en otros aditivos para hormigón o bien formulaciones de aditivos para hormigón (por ejemplo en un agente fluidizante).

Los siguientes ejemplos debería ilustrar mejor la invención.

Ejemplos

Copolímero 1

En un matraz de tres cuellos de 1 litro con agitador y termómetro se colocaron 650 g de agua. Se disolvieron mediante agitación 87 g de perlas de hidróxido de sodio y se añadieron lentamente 450 g (2,17 mol, 56,6% molar) de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I) y se agitó hasta obtener una solución clara. Después de la adición de 0,50 g de hidrato de ácido cítrico se añadió mediante agitación y enfriamiento solución acuosa de soda cáustica al 5% en peso y se ajustó un valor de pH de 4,60. A continuación se añadieron uno tras otro 164 g (1,64 mol, 42,8% molar) de N,N-dimetilacrilamida (II) y 8,6 g (0,023 mol, 0,6% molar) de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100

ES 2 343 845 T3

(Sipomer SEM 25 de la compañía Rhodia; con 25 unidades de etilenglicol) (III), donde el valor de pH bajó a 3. Se añadieron 300 ppm de ácido fórmico como regulador de peso molecular. Se ajustó la solución con soda cáustica al 20% a un pH = 6,0, se lavó por 30 minutos con nitrógeno para inertizar y se enfrió a aproximadamente 5°C. La solución fue trasvasada a un recipiente plástico con las dimensiones (largo*ancho*alto) 15 cm *10cm *20 cm y a continuación se

5 adicionaron uno después de otro 150 mg de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano), 1,0 g de una solución al 1% de Rongalit C y 10 g de una solución al 0,1% de hidroperóxido de tert.-butilo. Se inició la polimerización mediante radiación con luz UV (dos tubos Philips; Cleo Performance 40 W). Después de aproximadamente 2-3 h se quitó el gel duro del recipiente plástico y se cortó en cubos de gel de un tamaño aproximado de 5 cm* 5 cm* 5 cm. Antes de que se hubieran desmenuzado los cubos de gel mediante una picadora común de carne, fueron barnizados con el agente

10 de separación Sitren 595 (emulsión de polidimetilsiloxano; compañía Goldschmidt). El agente de separación es una emulsión de polidimetilsiloxano, que fue diluida 1 : 20 con agua.

Se distribuyó homogéneamente el granulado de gel obtenido en una malla de secado y se seco en una cámara de aire caliente circulante a aproximadamente 90-120°C al vacío, hasta peso constante.

Se obtuvieron aproximadamente 650 g de un granulado duro blanco el cual con ayuda de un molino centrífugo fue transformado al estado de polvo. El diámetro promedio de partícula del polímero en polvo fue de 40 μm y la fracción de partículas con un diámetro mayor a 100 μm era inferior a 1% en peso.

Copolímero 2

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 2 a partir de 53% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 46,7% molar de acrilamida (II) y 0,3% molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (Sipomer SEM 25 de la compañía Rhodia) (III). Como regulador de peso molecular se añadieron 1200 ppm de ácido fórmico.

Copolímero 3

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 3 a partir de 54% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 45,8% molar de acrilamida (II) y 0,2% molar de metacrilato de estearilpolietilenglicol-1100 (Plex 6877-O de la compañía Röhm) (III). Como regulador de peso molecular se añadieron 1200 ppm de ácido fórmico.

Copolímero 4

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 4 a partir de 50,6% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 47,6% molar de acrilamida (II), 0,2% molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (Sipomer SEM 25 de la compañía Rhodia) (III) y 1,6% molar de bloque de polietilenglicol- propilenglicol-(1100)-viniloxi-butiléter (Emulsogen R 208 de la compañía Clariant) (IV). Como regulador de peso molecular se añadieron 1.000 ppm de ácido fórmico.

Copolímero 5

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 5 a partir de 54,3% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 44,3% molar de acrilamida (II), 0,1% molar de metacrilato de estearilpolietilenglicol-1100 (Plex 6877-O de la compañía Röhm) (III) y 1,3% molar de bloque de polietilenglicol- propilenglicol-(1100)-viniloxi-butiléter (Emulsogen R 208 de la compañía Clariant) (IV). Como regulador de peso molecular se añadieron 1.000 ppm de ácido fórmico.

Copolímero 6

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 6 a partir de 52,6% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 45,6% molar de acrilamida (II), 0,2% molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (Sipomer SEM 25 de la compañía Rhodia) (III), 1,1% molar de bloque de polietilenglicol- propilenglicol-(790)-viniloxi-butiléter (Emulsogen R 109 de la compañía Clariant) (IV) y 0,5% molar de bloque de polietilenglicol- propilenglicol-(3000)-viniloxi-butiléter (IV). Como regulador de peso molecular se añadieron 800 ppm de ácido fórmico.

Copolímero 7

De modo correspondiente al Copolímero 1 se produjo copolímero 7 a partir de 58,4% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 27,2% molar de acrilamida (II), 0,3% molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (Sipomer SEM 25 de la compañía Rhodia) (III), 1,7% molar de bloque de polietilenglicol-propilenglicol-

ES 2 343 845 T3

(1100)-viniloxi-butiléter (Emulsogen R 208 de la compañía Clariant) (IV) y 12,4% molar de [3-(acrilóilamino)-propil]-dimetilamina (V). Como regulador de peso molecular se añadieron 800 ppm de ácido fórmico.

5 Copolímero 8

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 8 a partir de 56,3% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 42,3% molar de acrilamida (II) y 1,4% molar de polietilenglicol-(1100)-viniloxi-butiléter (IV). Como regulador de peso molecular se añadieron 300 ppm de ácido fórmico.

10 Copolímero 9

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 9 a partir de 70,2% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 27,4% molar de N,N-dimetilacrilamida (II) y 2,4% molar de bloque de polietilenglicol-propilenglicol-(790)-viniloxi-butiléter (Emulsogen R 109 de la compañía Clariant) (IV). Como regulador de peso molecular se añadieron 600 ppm de ácido fórmico.

20 Copolímero 10

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 10 a partir de 46,6% molar ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 52,1% molar de acrilamida (II) y 1,3% molar de bloque de polietilenglicol-propilenglicol-(1100)-viniloxi-butiléter (Emulsogen R 208 de la compañía Clariant) (IV). Como regulador de peso molecular se añadieron 800 ppm de ácido fórmico.

Copolímero 11

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 11 a partir de 60,3% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 35,3% molar de N,N-dimetilacrilamida (II), 3,5% molar de bloque de polietilenglicol-propilenglicol-(790)-viniloxi-butiléter (Emulsogen R 109 de la compañía Clariant) (IV) y 0,9% molar de bloque de polietilenglicol-propilenglicol-(3000)-viniloxi-butiléter (IV). Como regulador del peso molecular se añadieron 500 ppm de ácido fórmico.

Copolímero 12

De modo correspondiente al copolímero 1 se produjo copolímero 12 a partir de 47,5% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (I), 42,3% molar de acrilamida (II), 1,5% molar de bloque de polietilenglicol-propilenglicol-(1100)-viniloxi-butiléter (Emulsogen R 208 de la compañía Clariant) (IV) y 8,7% molar de [3-(acrilóilamino)-propil]-dimetilamina (V). Como regulador de peso molecular se añadieron 800 ppm de ácido fórmico.

45 Ejemplo de comparación 1

De modo correspondiente a la DE 198 06 482 A1 se produjo el ejemplo de comparación 1 a partir de 68,8% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 25,4% molar de N,N-dimetilacrilamida, 5,4% molar de metosulfato de [2-(metacrilóiloxi)-etil]-trimetilamonio y 0,4% molar de alilpolietilenglicol-550.

Ejemplo de comparación 2

De modo correspondiente a la WO 02/10229 A1 se produjo el ejemplo de comparación 2 a partir de 69,0% molar de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 26,4% molar de N,N-dimetilacrilamida, 3,8% molar de cloruro de [2-(metacrilóilamido)-propil]-trimetilamonio y 0,8% molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100.

ES 2 343 845 T3

En la tabla 1 se indican las propiedades de desintegración y los tiempos requeridos de secado. La humedad residual del polvo molido es una medida de qué tan completo fue el proceso de secado.

TABLA 1

	Propiedades del gel	Secado		Humedad residual
		Temperatura	Tiempo	
		[°C]	[min]	[% en peso]
Ejemplo 1	Partículas pequeñas muy duras con buena fluidez	90	100	3
Ejemplo 2	Análogo al ejemplo 1	90	100	6
Ejemplo 3	Análogo al ejemplo 1	90	100	5
Ejemplo 4	Partículas duras pequeñas con buena fluidez	100	90	6
Ejemplo 5	Análogo al ejemplo 4	100	90	3
Ejemplo 6	Análogo al ejemplo 4	100	90	7
Ejemplo 7	Análogo al ejemplo 4	100	100	5
Ejemplo 8	Partículas pequeñas que claramente son más grandes que las del ejemplo 1	100	110	4
Ejemplo 9	Análogo al ejemplo 8	100	110	5
Ejemplo 10	Análogo al ejemplo 8	100	110	6
Ejemplo 11	Análogo al ejemplo 8	100	110	5
Ejemplo 12	Análogo al ejemplo 8	100	100	4
Ejemplo de comparación 1	Gel blando; sólo difícilmente desmenuzable; las partículas de gel se adhieren nuevamente hasta aglomerarse	100	120	6
Ejemplo de comparación 2	Partículas pequeñas muy duras con buena fluidez	90	100	3

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 343 845 T3

En la tabla 2 se indican las viscosidades de solución de las soluciones acuosas.

TABLA 2

	Viscosidad sol. 1 % [mPa*s] ¹⁾	Viscosidad sol 1 % con sulfato de sodio al 1 % [mPa*s] ¹⁾
Ejemplo 1	9160	8210
Ejemplo 2	12620	11710
Ejemplo 3	13480	6930
Ejemplo 4	6200	3230
Ejemplo 5	7260	3150
Ejemplo 6	7340	2130
Ejemplo 7	7750	6160
Ejemplo 8	8830	850
Ejemplo 9	6210	620
Ejemplo 10	5130	320
Ejemplo 11	5420	340
Ejemplo 12	3630	310
Ejemplo de comparación 1	6200	260
Ejemplo de comparación 2	7150	2630
¹⁾ 20 °C, Brookfield, en H ₂ O (medido a 5 revoluciones por minuto)		

Se ve claramente que las viscosidades de las soluciones de polímeros con adición de electrolitos frente a las del ejemplo de comparación 1 son notablemente más altas aunque las viscosidades sin adición de sal están en niveles similares. Como en el ejemplo de comparación 2, las viscosidades de los ejemplos 1 a 3 y 4 a 7 descienden menos fuertemente por influencia de los electrolitos. El descenso en la viscosidad en los ejemplos 8 a 12 es claramente menor, sin embargo no tan fuerte como en el ejemplo de comparación 1.

Ejemplos de aplicación

El juzgamiento de la aplicación técnica de los copolímeros acordes con la invención ocurrió en virtud de mezclas técnicas del ámbito de mortero fluido adhesivo, revoque por máquina, emplastes de automezclado, mortero de llenado y hormigón autoespesante.

1) Mortero fluido adhesivo

Para esto se probó de manera muy parecida con la práctica empleando una mezcla seca formulada lista para el uso, la cual había sido mezclada en forma sólida con los copolímeros acordes con la invención o bien el producto de comparación. En conexión con la mezcla en seco se añadió una cantidad determinada de agua y se agitó de manera intensiva por medio de una taladradora con mezclador G3 (duración 2*15 segundos). A continuación se dejó madurar por 5 min la mezcla agitada y se sometió a continuación a una primera prueba visual.

Determinación del grado de extensión

La determinación del grado de extensión ocurrió después el tiempo de maduración y una segunda vez 30 min después de la agitación (después de una corta agitación con la mano) según DIN 18555, parte 2.

ES 2 343 845 T3

Determinación de la retención de agua

La determinación de la retención de agua fue realizada aproximadamente 15 min después de la agitación según DIN 18555, parte 7.

Determinación de la estabilidad de las oclusiones de aire

La estabilidad de las oclusiones del aire fue determinada cualitativamente mediante juzgamiento visual.

Determinación de la adhesividad

La adhesividad fue determinada de manera cualitativa mediante juzgamiento visual.

Determinación de la humectación de la baldosa

La formulación de adhesivo para baldosas fue aplicada sobre una placa de fibra de cemento y después de 10 minutos se colocó una baldosa (5 x 5 cm), la cual se cargó por 30 segundos con un peso de 2 kg. Después de otros 60 minutos se retiró la baldosa y se determinó en qué porcentaje el revés de la baldosa estaba afectada aún con adhesivo.

La composición del mortero fluido adhesivo se saca de la tabla 3.

TABLA 3

Composición de la mezcla de prueba (en % en peso)	
Componente	Cantidades
Cemento Portland ¹⁾	36,00
Arena de cuarzo (0,05 - 0,4 mm)	56,90
Pigmento blanco ²⁾	5,50
Fibras de celulosa	0,50
Agente de retención de agua	0,16
¹⁾ CEM II 42,5 R	
²⁾ Ulmer Weiß "Juraperle MHS"	

Los resultados de prueba obtenidos con los copolímeros acordes con la invención y los polímeros de los ejemplos de comparación se representan en la tabla 4.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 4

Propiedades de elaboración de un mortero adhesivo para baldosas de cerámica, que fueron modificadas con mezclas acordes con la invención y con los ejemplos de comparación correspondientes al estado de la técnica.						
Aditivo	Medida de la extensión (cm)	Medida de extensión después de 30 min (cm)	Retención de agua (%)	Adhesividad	Humectación (%)	Oclusiones, estabilidad
Ejemplo 1	14,1	14,8	98,7	buena	77	muy buena
Ejemplo 2	14,2	14,6	99,1	buena	81	muy buena
Ejemplo 3	14,1	14,5	98,6	buena	75	muy buena
Ejemplo 4	14,2	14,3	98,8	muy buena	82	muy buena
Ejemplo 5						
Ejemplo 6	14,6	14,8	98,9	muy buena	78	muy buena
Ejemplo 7	14,1	14,3	99,2	muy buena	83	muy buena
	14,8	14,9	98,7	muy buena	88	muy buena
Ejemplo 9	16,9	17,0	96,5	media	65	buena
Ejemplo 12	16,5	16,9	97,2	media	68	buena
Ejemplo de comparación 1	14,9	14,8	98,8	media	60	media
Ejemplo de comparación 2	15,0	15,5	98,5	buena	65	buena
Dosificación: 0,16 % en peso						
Cantidad de agua: 260 g						
Mortero adhesivo: 1.000 g						

Los resultados de prueba de la tabla 4 muestran que los copolímeros acordes con la invención del tipo A (ejemplos 1-3) arrojan valores similares para la retención de agua y adhesividad frente a los ejemplos de comparación 1 y 2. Sin embargo, el grado de extensión, la humectación y la estabilidad de oclusiones de aire son claramente mejores frente a las de los ejemplos de comparación 1 y 2, los cuales contienen monómeros catiónicos.

Los copolímeros acordes con la invención del tipo B (ejemplos 4-7) muestran las mismas propiedades positivas y adicionalmente una adhesividad sobresaliente. En ello el ejemplo número 6 posee las mejores propiedades del tipo B, el cual contiene dos bloques de polietilenglicol-propilenglicol-viniloxibutíler de diferente longitud de cadena.

Por el contrario los resultados de prueba con los ejemplos 9 y 12, muestran que los copolímeros acordes con la invención del tipo C no son adecuados para esta aplicación. El valor de retención de agua, adhesividad, grado de extensión, humectación y estabilidad de oclusiones de aire descienden frente a las de los copolímeros del tipo A y B.

2) Aplicación de revoque con máquina

Para esto se probó de manera muy parecida con la práctica empleando una mezcla seca formulada lista para el uso, la cual había sido mezclada en forma sólida con los copolímeros acordes con la invención o bien el producto de comparación. En conexión a la mezcla en seco se añadió una cantidad determinada de agua y se agitó de manera intensiva por medio de una taladradora con mezclador G3 (duración 2*15 segundos). A continuación se dejó madurar por 2 min la mezcla agitada y se sometió a continuación a una primera prueba visual.

ES 2 343 845 T3

Determinación del grado de extensión

La determinación del grado de extensión ocurrió después del tiempo de maduración según DIN 18555, parte 2. s

Determinación de la retención de agua

Se determinó la retención de agua después del tiempo de maduración según DIN 18555, parte 7.

Determinación del contenido de oclusiones de aire

El contenido de oclusiones de aire fue determinado después del tiempo de maduración según DIN 18555, parte 7.

Determinación de la estabilidad de las oclusiones de aire

Se determinó la estabilidad de las oclusiones de aire de manera cualitativa mediante juzgamiento visual.

Juzgamiento del comportamiento de dureza

Se juzgó la dureza después de 24 h en forma visual (juzgamiento cualitativo).

La composición del revoque en máquina se toma de la tabla 5.

TABLA 5

Composición de la mezcla de prueba (en % en peso)	
Componente	Cantidad
Hidrato de cal	10,00
Arena caliza (0,1 - 1 mm)	50,68
Piezas de yeso	39,00
Formador de oclusiones de aire ¹⁾	0,02
Retardantes de fraguado ²⁾	0,10
Agente de retención de agua	0,20
¹⁾ Hostapon OSB	
²⁾ Ácido tartárico	

ES 2 343 845 T3

TABLA 6

Propiedades de fabricación y endurecimiento de un revoque en máquina a base de cal-yeso, el cual había sido modificado con los copolímeros acordes con la invención o bien con los ejemplos de comparación					
Aditivo	Medida de la extensión (cm)	Oclusiones de aire (% vol)	Estabilidad de las oclusiones de aire después de 20 min	Retención de agua (%)	Dureza después de 24 h (visual)
Ejemplo 2	14,2	17,5	Muy buena	98,7	Dura
Ejemplo 3	14,7	18,7	Muy buena	98,9	Dura
Ejemplo 4	14,0	21,0	Muy buena	99,2	Dura
Ejemplo 6	13,7	22,1	Muy buena	99,1	Dura
Ejemplo 7	13,9	21,3	Muy buena	98,9	Dura
Ejemplo 9	15,5	16,5	Buena	95,2	Dura
Ejemplo 12	15,2	18,4	Buena	96,0	Dura
Ejemplo de comparación 1	15,0	17,0	Media	98,9	Dura
Ejemplo de comparación 2	14,3	18,2	Media	98,9	Dura
Dosificación: 0,20 % en peso					
Mortero seco: 2.000 g					
Agua: 700 g					

Los resultados de prueba en la tabla 6 muestra que los copolímeros acordes con la invención del tipo A (ejemplos 2-3) y B (ejemplos 4, 6 y 7) arrojan valores de retención de agua sobresalientes (similares a los de los ejemplos de comparación 1 y 2). Sin embargo el grado de extensión, en particular de los copolímeros del tipo B es mejor que los de los ejemplos de comparación 1 y 2. Así mismo, es llamativo que la estabilidad de las oclusiones de aire introducidas mediante el empleo de los copolímeros acorde con la invención es considerablemente mejor que la de los ejemplos de comparación 1 y 2, los cuales contienen monómeros catiónicos.

Por el contrario los resultados de prueba con los ejemplos 9 y 12, muestran que los copolímeros acordes con la invención del tipo C no son adecuados para este empleo. El valor de retención de agua, grado de extensión y contenido de oclusiones de aire descienden comparado con los copolímeros del tipo A y B.

3) Emplastes de cemento de automezclado

En emplastes de automezclado de cemento encuentra aplicación la caseína según el estado de la técnica, la cual actúa en ello tanto como agente fluidizante como también en forma parcial como estabilizante. Se requieren tan sólo pequeñas cantidades de éter de celulosa para alcanzar una estabilización (impedir la segregación y el sangrado) de la mezcla. Sin embargo así mismo tales emplastes, también descritos como capa auto nivelante colocada para compensar diferencias en espesor de las capas del suelo y nivelar (SLU), se vuelven líquidos con agentes fluidizantes de éteres de policarboxilato. Así mismo, aquí es indispensable la adición de un estabilizante.

El emplaste de automezclado de cemento fue mezclado en el laboratorio con un mezclador de mortero según DIN EN 196-1. El procedimiento de mezcla fue ejecutado según EN 1937. El tiempo total de mezcla fue de 7 min y 55 sec.

La medida de la fluidez fue determinada (= diámetro de la torta de extensión en cm) siguiendo la EN 12706 (edición de noviembre 1999) con el anillo descrito (diámetro interno = 30 mm, altura = 50 mm) sobre una placa de vidrio seca plana. La determinación de la medida de fluidez se ejecutó tres veces por mezcla y concretamente en los puntos de tiempo t = 8, 30, 45 min (antes de la determinación de la medida de fluidez la mezcla fue mezclada nuevamente con la cuchara en cada caso por 60 segundos).

ES 2 343 845 T3

Determinación del auto-restablecimiento

Las propiedades de auto-restablecimiento de los emplastes aplicados fueron investigadas con la denominada prueba de corte de cuchillo. Para ello, primero que todo se fabricó una torta de extensión en el punto de tiempo $t = 8$ min sobre una placa plástica plana, a lo cual se había empleado nuevamente el anillo previamente descrito según EN 12706. Se trazaron cortes con un cuchillo normal de cocina a través de esta torta circular de extensión acostada, de manera que durante la totalidad del corte (aproximadamente 2 segundos) la cuchilla estuviera en contacto con la placa plástica en la base de la torta de extensión. El corte de cuchillo fue ejecutado en los cuatro puntos de tiempo $t = 8, 15, 30$ y 45 min después del comienzo del corte.

Se almacenó la torta de extensión después por 24 horas en un clima normal ($+ 20^{\circ}\text{C}$, 65% de humedad relativa) hasta la maduración y a continuación en las posiciones en las cuales el día anterior se habían aplicado los cortes de cuchillo, visualmente y dado el caso palpando después con los dedos, se evaluó que tan bien o mal habían cicatrizado nuevamente los surcos hechos mediante el corte de cuchillo en la torta de extensión.

Para el juzgamiento de las propiedades de auto restablecimiento se aplicó la siguiente escala de notas de siete etapas:

Nota 1: Corte completamente cicatrizado, invisible

Nota 2: Corte cicatrizado, sin embargo visible

Nota 3: Corte cicatrizado, sin embargo borde visible

Nota 4: Corte cicatrizado, sin embargo borde bien visible

Nota 5: Corte no cicatrizado, la incisión permanece

Nota 6: Corte no cicatrizado, la incisión profunda permanece

Nota 7: Corte no cicatrizado, incisión permanece hasta la base de la placa

La composición de los emplastes de automezclado de cemento se toma de la tabla 7.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 343 845 T3

TABLA 7

Composición de la mezcla de prueba (% en peso)	
Componente	Cantidades
Cemento Portland ¹⁾	18,50
Cemento de tierra arcillosa fundida (aprox. 40 % Al ₂ O ₃)	11,50
Arena de cuarzo (0,05 - 0,315 mm)	40,54
Harina caliza (carbonato de calcio, 10-20 µm)	19,40
Sulfato de calcio (anhidro, anhidrita sintética)	6,50
Polvo de redispersión ²⁾	2,00
Reductor de contracción ³⁾	0,60
Melflux 2651 F ⁴⁾	0,40
Retardante ⁵⁾	0,30
Acelerante ⁶⁾	0,10
Antiespumante ⁷⁾	0,15
Estabilizante ⁸⁾	0,01
¹⁾ CEM I 42,5 R ²⁾ VINNAPAS RE 523 Z, producto de la compañía Wacker, Burghausen ³⁾ Neopentilglicol, producto de la compañía Syskem Chemiehandel GmbH, Wuppertal ⁴⁾ Producto de la compañía Degussa Construction Polimers GmbH, Trostberg ⁵⁾ Ácido cítrico ⁶⁾ Carbonato de litio ⁷⁾ Agitan P 800, producto de la compañía Münzing Chemie, Heilbronn ⁸⁾ Copolímero acorde con la invención o bien con el ejemplo de comparación	

TABLA 8

Comparación de las propiedades de los emplastes de automezclado de cemento con los copolímeros acordes con la invención y los ejemplos de comparación (mezcla de mortero seco: 1.000 g; cantidad de agua: 200 g)									
Aditivo	Sangrado	Segregación	Medida de fluidez			Auto restablecimiento			
			Después de 8 min [cm]	Después de 30 min [cm]	Después de 45 min [cm]	Después de 8 min	Después de 15 min	Después de 30 min	Después de 45 min
Ejemplo 1	Ninguno	Ninguno	12,0	11,5	8,7	3	4	6	6
Ejemplo 1 ¹⁾	Fuerte	Fuerte	15,7	15,4	12,9	2	2	3	5
Ejemplo 6	Ninguno	Ninguno	12,3	11,6	8,5	3	3	5	6
Ejemplo 6 ¹⁾	Fuerte	Fuerte	16,0	15,7	13,1	1	1	3	4
Ejemplo 8	Ninguno	Ninguno	15,4	15,0	14,6	1	1	2	2
Ejemplo 9	Ninguno	Ninguno	15,3	15,0	14,5	1	1	1	2
Ejemplo 10	Ninguno	Ninguno	15,4	15,1	14,6	1	1	1	2
Ejemplo 12	Ninguno	Ninguno	15,2	14,8	14,1	1	1	2	3

ES 2 343 845 T3

TABLA 8 (continuación)

Comparación de las propiedades de los emplastes de automezclado de cemento con los copolímeros acordes con la invención y los ejemplos de comparación (mezcla de mortero seco: 1.000 g; cantidad de agua: 200 g)									
Aditivo	Sangrado	Segregación	Medida de fluidez			Auto restablecimiento			
			Después de 8 min [cm]	Después de 30 min [cm]	Después de 45 min [cm]	Después de 8 min	Después de 15 min	Después de 30 min	Después de 45 min
Ejemplo de comparación 1	Ninguno	Ninguno	11,0	10,3	9,2	3	4	6	6
Ejemplo de comparación 1 ¹⁾	Fuerte	Fuerte	15,8	15,3	12,8	2	2	3	4
Ejemplo de comparación 2	Ninguno	Ninguno	12,2	11,2	8,8	3	3	5	6
Ejemplo de comparación 2 ¹⁾	Fuerte	Fuerte	15,9	15,6	13,2	1	1	2	4
¹⁾ Dosificación 0,005 % en peso									

Como muestran los resultados en la tabla 8, los copolímeros del tipo C acordes con la invención (ejemplos 8 a 10 y 12) garantizan muy buena medida de fluidez sobre el tiempo e impiden efectivamente el sangrado y la segregación. Además, el poder de auto restablecimiento después de 15 y 30 minutos es muy bueno y también después de 45 minutos es todavía bueno. En los emplastes de automezclado de cemento fluidificados con un agente fluidizante de policarboxilatéter (Melflux 2651 F), los copolímeros del tipo C acordes con la invención actúan como estabilizantes notables y garantizan para el usuario una mezcla de material de construcción con óptima capacidad para ser trabajada.

Los copolímeros del tipo C acordes con la invención no causan ningún atraso respecto a la hidratación del cemento o al curado. Así mismo, no se observa ningún efecto negativo en el desarrollo de firmeza.

Con los copolímeros del tipo A (ejemplo 1) y B (ejemplo 6) así como en sus ejemplos de comparación 1 y 2 tampoco se presenta sangrado ni segregación, aunque se limita fuertemente el comportamiento de fluidez y las propiedades de auto-restablecimiento en particular con el tiempo, lo cual es desventajoso para el usuario. Si se divide en dos partes iguales la dosificación de estos polímeros, entonces se obtiene concretamente un muy buen comportamiento de fluidez del emplaste de automezclado de cemento, aunque se presenta un fuerte sangrado y segregación, lo cual así mismo es desventajoso para el usuario.

4) Mortero de llenado

Se mezcló el mortero de llenado de cemento en el laboratorio con un mezclador de mortero según DIN EN 196-1. También el procedimiento de mezcla fue ejecutado como se describe en DIN EN 196-1. El tiempo de mezcla fue de 4 min. La medida de la fluidez (= diámetro de la torta de extensión en cm) fue determinada con un anillo Vicat descrito en DIN EN 196 parte 3 (diámetro interno superior = 70 mm, el diámetro interno inferior = 80 mm, altura = 40 mm) sobre una placa de vidrio seca plana. La determinación de la medida de fluidez fue ejecutada tres veces por mezcla y concretamente en los puntos de tiempo t = 5, 30, 60 min (la mezcla fue agitada antes de determinación de la medida de fluidez con la cuchara en cada caso por 60 segundos).

ES 2 343 845 T3

La composición del mortero de llenado se toma de la tabla 9.

TABLA 9

Composición de la mezcla de prueba (en % en peso)	
Componente	Cantidad
Cemento Portland ¹⁾	30,75
Arena estándar (0-2 mm) ²⁾	65,33
Llenante EFA ³⁾	2,31
CSA 20 ⁴⁾	1,37
Polvo cemento/AL (995/5) ⁵⁾	0,08
Melflux 1641 F ⁶⁾	0,15
Estabilizante ⁷⁾	0,01
¹⁾ CEM I 52,5 R ²⁾ Según DIN EN 196-1 ³⁾ Producto de la compañía Bau Mineral, Herten ⁴⁾ Sulfoaluminato de calcio, producto de la compañía Denka, Japan ⁵⁾ Mezcla de 995 partes en peso de CEM I 52,5 R y 5 partes en peso de polvo de Al (Standard SK I, producto de la compañía Eckart, Fürth) ⁶⁾ Producto de la compañía Degussa Construction Polimers GmbH, Trostberg ⁷⁾ copolímero acorde con la invención o bien ejemplo de comparación	

TABLA 10

Comparación de las propiedades de mortero con los copolímeros acordes con la invención y ejemplos de comparación.					
Mortero de llenado-mezcla seca: 1.000 g					
Cantidad de agua: 100 g					
Aditivo	Sangrado	Segregación	Medida de la Fluidez		
			Después de 5 min [cm]	Después de 30 min [cm]	Después de 60 min [cm]
Ejemplo 2	Ninguno	Ninguna	21,1	18,2	11,0
Ejemplo 2 ¹⁾	Fuerte	Fuerte	29,1	28,2	25,0
Ejemplo 4	Ninguno	Ninguna	20,2	17,3	10,2
Ejemplo 4 ¹⁾	Fuerte	Fuerte	28,2	27,3	25,7
Ejemplo 8	Ninguno	Ninguna	29,2	28,7	26,7
Ejemplo 9	Ninguno	Ninguna	29,5	29,0	27,3
Ejemplo 10	Ninguno	Ninguna	29,0	28,1	26,5
Ejemplo 11	Ninguno	Ninguna	29,4	29,0	28,1
Ejemplo 12	Ninguno	Ninguna	28,9	28,8	27,6

ES 2 343 845 T3

Ejemplo de comparación 1	Ninguno	Ninguna	22,1	17,8	14,3

TABLA 10 (continuación)

	Aditivo	Sangrado	Segregación	Medida de la Fluidez		
				Después de 5 min [cm]	Después de 30 min [cm]	Después de 60 min [cm]
Ejemplo de comparación 1 ¹⁾	Fuerte	Fuerte		29,1	27,4	26,4
Ejemplo de comparación 2	Ninguno	Ninguna		19,8	16,3	10,2
Ejemplo de comparación 2 ¹⁾	Fuerte	Fuerte		28,3	26,3	25,6
Comparación éter de celulosa ²⁾	Ninguno	Ninguna		27,3	25,4	23,2
¹⁾ Dosificación 0,005 % en peso						
²⁾ Dosificación 0,04 % en peso de una tilosa H 20 P2; producto de la compañía Clariant GmbH, Frankfurt						

Los resultados de la prueba en la tabla 10 muestran que los copolímeros acorde con la invención del tipo C (ejemplos 8 a 12) garantizan muy buena medida de la fluidez, también a lo largo del tiempo, y que también impiden de manera efectiva el sangrado y segregación. Esto muestra que los copolímeros acordes con la invención del tipo C cooperan de manera notable como estabilizantes con los fluidizantes éteres de policarboxilato (Melflux 1641 F; Degussa Construction Polymers GmbH) para garantizarle al usuario una óptima capacidad del mortero de llenado para ser trabajado. Incluso con los copolímeros acordes con la invención del tipo C (ejemplos 8 a 12) mejora la capacidad para ser trabajado comparado con un estabilizante común del mercado (comparación de éter de celulosa) puesto que con el tiempo se obtiene una mayor medida de la fluidez sin que se presente sangrado ni segregación.

Tampoco con los copolímeros del tipo A (ejemplo 2) y B (ejemplo 4) así como en los ejemplos de comparación 1 y 2 se presenta sangrado y segregación, aunque se limita fuertemente el comportamiento fluido, lo cual es muy desventajoso para el usuario. Si se divide en dos la dosificación de estos polímeros entonces se obtiene concretamente un muy buen comportamiento fluido del mortero de llenado, aunque se presenta un fuerte sangrado y segregación lo cual así mismo es desventajoso para el usuario.

5) Hormigón autoespesante

Los hormigones autoespesantes fueron mezclados en el laboratorio con una mezcladora forzada de 50 litros. El grado de acción de la mezcladora estaba en 45%. En el procedimiento de mezcla primero que todo se homogeneizó un agregado con un material finamente molido en el mezclador por 10 segundos, inmediatamente antes de lo cual se había añadido el agua de amasado, el fluidificante y el estabilizante (como solución acuosa o bien como polvo). El tiempo de mezcla fue de 4 minutos. A continuación se ejecutó la prueba de hormigón fresco (medida del flujo de sedimentación) y se evaluó. Se observó el desarrollo de consistencia por 120 minutos.

Determinación de la medida del flujo de sedimentación

Para la determinación de la fluidez se empleó un evaluador de sedimentación denominado cono de Abrams (diámetro interno superior 100 mm, diámetro interno inferior 200 mm, altura 300 mm) (medida del flujo de sedimentación = diámetro de la torta de hormigón en cm, medido y promediado sobre dos ejes ubicados mutuamente verticales). La determinación de la medida del flujo de sedimentación fue realizada cuatro veces por mezcla, y concretamente en los puntos de tiempo t = 0, 30, 60 y 90 minutos después el mezclado, donde la mezcla fue removida nuevamente antes de cada determinación de medida del flujo con el mezclador de hormigón por 60 segundos.

ES 2 343 845 T3

Juzgamiento del sangrado y segregación

El sangrado y segregación de las mezclas fueron juzgados visualmente.

De la tabla 11 se puede tomar la composición de los hormigones que tienen auto restablecimiento.

TABLA 11

Composición de la mezcla de prueba en kg/m ³ ; contenido de agua 160 kg/m ³ .	
Componente	Cantidad
Cemento Portland ¹⁾	290
Arena (0-2 mm)	814
Grava (2-8 mm)	343
Grava (8-16 mm)	517
Ceniza volátil	215
Melflux 2453 L ²⁾	3,3
Estabilizante ³⁾	53,9
¹⁾ CEM I 42, 5 R ²⁾ Producto de la compañía Degussa Construction Polymers GmbH, Trostberg ³⁾ Copolímero acorde con la invención o bien ejemplo de comparación la adición ocurrió como solución acuosa 1 M (el contenido de agua del estabilizante fue restado de la cantidad total de agua de amasado)	

TABLA 12

Comparación de las propiedades del hormigón que tienen auto restablecimiento con las de los copolímeros acordes con la invención y las de los ejemplos de comparación									
Aditivo	Sangrado	Segregación	Medida del flujo de sedimentación después de 0 min	Medida del flujo de sedimentación después de 30 min	Medida del flujo de sedimentación después de 60 min	Medida del flujo de sedimentación después de 90 min	Estabilidad a la presión después de 1 día	Estabilidad a la presión después de 7 días	Estabilidad a la presión después de 28 días
Sin estabilizante (comparación)	Fuerte	Fuerte	77	75	74	71	2,1 N/mm ²	35,6 N/mm ²	55,7 N/mm ²
Ejemplo 1	Ninguno	Ninguna	61 cm	58 cm	55 cm	52 cm	13 N/mm ²	40 N/mm ²	57 N/mm ²
Ejemplo 4	Ninguno	Ninguna	63 cm	60 cm	57 cm	55 cm	14 N/mm ²	41 N/mm ²	58 N/mm ²
Ejemplo 10	Ninguno	Ninguna	74 cm	72 cm	72 cm	71 cm	16 N/mm ²	46 N/mm ²	64 N/mm ²
Ejemplo 12	Ninguno	Ninguna	73 cm	72 cm	71 cm	70 cm	15 N/mm ²	47 N/mm ²	62 N/mm ²
Ejemplo de comparación 1	Medio	Medio	74 cm	71 cm	70 cm	69 cm	12 N/mm ²	41 N/mm ²	57 N/mm ²

Como se evidencia a partir de los resultados de prueba en la tabla 12, los copolímeros acordes con la invención del tipo C (ejemplos 10 y 12) garantizan muy buena medida del flujo de sedimentación, también a lo largo del tiempo, así como impiden efectivamente el sangrado y segregación. Esto muestra que los copolímeros acordes con la invención del tipo C también son adecuados de manera notable como estabilizantes en hormigón con auto restablecimiento y garantizan para el usuario una óptima capacidad del hormigón fresco para ser trabajado. Así mismo no hay ninguna influencia negativa sobre la percepción de desarrollo de firmeza.

ES 2 343 845 T3

Los copolímeros acordes con la invención del tipo A (ejemplo 1) y tipo B (ejemplo 4) impiden concretamente así mismo de manera muy efectiva la presencia de sangrado y la segregación, aunque se limita de manera muy fuerte la fluidez del hormigón, lo cual repercute de manera negativa en la capacidad para ser trabajado.

- 5 Por el contrario, en el empleo del ejemplo de comparación se presentan sangrado y segregación medios, lo cual repercute de manera negativa en la homogeneidad del hormigón fresco y con ello también en la firmeza del hormigón.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

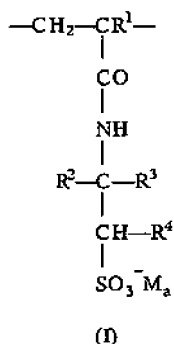
60

65

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros solubles en agua que contienen grupos sulfo compuestos de

a) 3 a 96% molar de la fórmula (I)



con

$\text{R}^1 =$ hidrógeno o metilo,

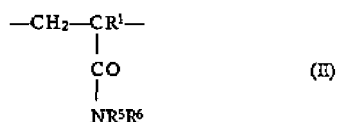
$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 =$ hidrógeno, radical de hidrocarburo alifático con 1 a 6 átomos de carbono, un radical fenilo dado el caso sustituido con grupos metilo y

$\text{M} =$ hidrógeno, catión metálico mono o divalente, ion amonio no sustituido o sustituido con radicales orgánicos así como

$a =$ $\frac{1}{2}$ o 1,

y

b) 3 a 96% molar de la fórmula (II)



donde

R^1 posee el significado arriba mencionado.

R^5 y R^6 representa independientemente uno de otro hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono o un radical arilo con 6 a 14 átomos de carbono,

así como además

c) 0,01 a 10% molar de los grupos estructurales de la fórmula (III)



donde representan:

$\text{Y} =$ $\text{---COO}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p\text{---R}^7$, $\text{---}(\text{CH}_2)_q\text{---O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p\text{---R}^7$

$R^7 =$



así como radical alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado con 10 a 40 átomos de carbono

$R^8 =$ H, alquilo C_1 a C_6 , grupos ariloalquilo con radical alquilo C_1 - a C_{12} radical arilo C_6 a C_{14}

$n =$ 2 a 4

$p =$ 0 a 200

$q =$ 0 a 20

$x =$ 0 a 3 así como

R^1 posee el significado arriba mencionado,

y/o

d) 0,1 a 30% molar de los grupos estructurales de la fórmula (IV)



donde representan

$Z =$ $-(\text{CH}_2)_q\text{---O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p\text{---R}^9$

$R^9 =$ H, alquilo C_1 a C_4 así como

R^1 , n , p y q poseen el significado arriba mencionado.

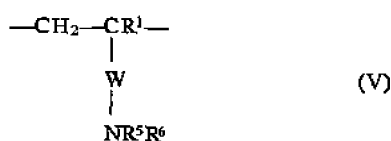
2. Copolímeros según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el catión metálico mono o divalente consiste en iones sodio, potasio, calcio o magnesio.

3. Copolímeros según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados** porque los iones amonio sustituidos con radicales orgánicos preferiblemente se derivan de alquilaminas C_1 a C_{20} , alcanolaminas C_1 a C_{20} , cicloalquilaminas C_5 a C_8 y arilaminas C_6 a C_{14} , primarias secundarias y terciarias.

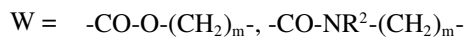
4. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque consisten en 30 a 80% molar del grupo estructural a), 5 a 50% molar del grupo estructural b), 0,1 a 5% molar del grupo estructural c) y/o 0,2 a 15% molar del grupo estructural d).

5. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque exhiben un peso molecular promedio de 50.000 a 20.000.000 g/mol.

6. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque los compuestos consistentes en los grupos estructurales a), b), c) y d) o a), b) y d) contienen hasta 50% molar, en particular hasta 20% molar, referido a la suma de % molar de los grupos estructurales a), b), c) y d), de otro grupo estructural e) a base de la fórmula (V)



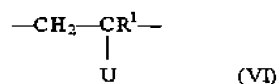
donde representan



$m = 1$ a 6 y

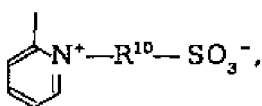
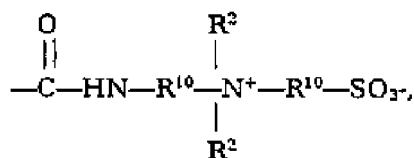
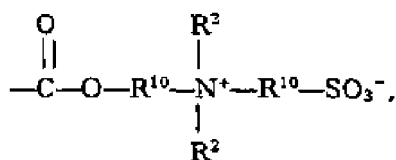
R^1 , R^2 , R^5 y R^6 poseen el significado arriba mencionado.

7. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados** porque hasta 50% del grupo estructural a) es reemplazado por el elemento constituyente f) derivado de monómeros de betaína que contienen grupos ácido sulfónico, según la fórmula (VI).



donde representan

$\text{U} =$



$\text{R}^{10} =$



así como

R^1 , R^2 y m poseen el significado arriba mencionado.

8. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados** porque contienen hasta 0,1% molar, referido a la suma de los grupos estructurales a), b), c), d), e) y f), de un componente entrelazante elegido de entre el grupo de trialilaminas, cloruro de trialilmetilamonio, cloruro de tetraalilamonio, N,N'-metilenbisacrilamida, bismetacrilato de trietilenglicol, bisacrilato de trietilenglicol, bismetacrilato de polietilenglicol(400) y bisacrilato de polietilenglicol(400).

ES 2 343 845 T3

9. Método para la producción de los copolímeros según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque los monómeros que forman las estructuras a) a d) así como dado el caso e) y f) reaccionan por radicales libres, polimerización en seco, polimerización en solución, polimerización en gel, polimerización en emulsión, polimerización en dispersión o polimerización en suspensión, iónicas o por complejos de coordinación.

10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado** porque los copolímeros son producidos mediante polimerización en gel en fase acuosa en presencia de iniciadores y dado el caso agentes auxiliares comunes, como por ejemplo reguladores de peso molecular.

11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la polimerización en gel ocurre a -5 a 50°C y a una concentración de la solución acuosa de 35 a 70% en peso.

12. Empleo en los copolímeros según las reivindicaciones 1 a 8 como aditivos en sistemas acuosos de materiales de construcción a base de aglomerantes hidráulicos como cemento, cal, yeso y anhidrita así como en sistemas a base de agua de pinturas y revestimientos.

13. Empleo según la reivindicación 12, **caracterizado** porque los copolímeros son empleados como agentes de retención de agua, estabilizantes y modificadores de reología.

14. Empleo según la reivindicación 12, **caracterizado** porque los copolímeros son empleados en una cantidad de 0,001 a 5% en peso, referido al peso seco del sistema de material de construcción, del sistema de pintura o del sistema de revestimiento.