

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 118**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2018** **PCT/FR2018/051901**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2019** **WO19020935**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2018** **E 18759159 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.08.2021** **EP 3658518**

54 Título: **Composición polimérica acuosa y copolímero**

30 Prioridad:

28.07.2017 FR 1757232

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.03.2022

73 Titular/es:

**COATEX (100.0%)
35 rue Ampère
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**CHAMPAGNE, CLÉMENTINE;
MELAS, MICHEL;
PARRENIN, LAURIE y
SUAU, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

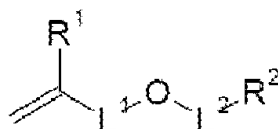
ES 2 901 118 T3

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

Composición polimérica acuosa y copolímero

La invención se refiere a una composición acuosa que comprende un copolímero obtenido mediante una reacción de polimerización particular utilizando un monómero aniónico que comprende una insaturación olefínica polimerizable y un grupo ácido carboxílico y un monómero de la fórmula (I):



(I)

La invención también se refiere a este copolímero como tal, así como a un procedimiento para su preparación y a su uso como superplastificante.

La composición según la invención se utiliza ventajosamente en el campo técnico de los morteros, hormigones, yesos u otras composiciones a base de compuestos o aglutinantes hidráulicos, especialmente cemento o yeso. Tales composiciones se pueden utilizar ventajosamente en los campos de la construcción, las obras públicas o la explotación de hidrocarburos.

Los compuestos dispersantes de los aglutinantes hidráulicos se utilizan habitualmente por su capacidad para modificar la reología del medio en el que están presentes, en particular por su capacidad para controlar la trabajabilidad de este medio.

Trabajabilidad se define generalmente como la propiedad de una composición que comprende un aglutinante hidráulico, en particular, de una escoria o de una lechada de cemento o mortero o bien de un hormigón, por ejemplo un por ejemplo hormigón listo para usar u hormigón prefabricado, para que permanezca trabajable para mientras sea posible. Ventajosamente, el control de la manipulación permite transportar o mover la composición acuosa que comprende el aglutinante hidráulico, por ejemplo, durante el transporte o movimiento de un depósito a otro depósito. La trabajabilidad también permite controlar las condiciones de almacenamiento de dicha composición acuosa. También permite poder bombear, o incluso bombear fácilmente, esta composición. El control de la trabajabilidad de la composición permite por tanto mejorar las condiciones de uso de la misma, en particular aumentar su duración de uso en condiciones satisfactorias o eficaces. Generalmente, la trabajabilidad de una composición acuosa que comprende un aglutinante hidráulico se puede evaluar midiendo el tiempo de fluidez del aglutinante hidráulico. En particular, el aglutinante hidráulico o el superplastificante deberían permitir obtener una composición que tenga una viscosidad controlada y estable y, preferiblemente, una viscosidad estable durante un período prolongado.

Preferiblemente, debería ser posible mejorar la trabajabilidad de composiciones hidráulicas acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico para composiciones que comprenden una pequeña cantidad de agua.

Por tanto, un aspecto importante de la invención consiste en proporcionar una composición acuosa que comprende un aglutinante hidráulico que tiene un tiempo de trabajabilidad mejorado. El control de la manipulación no debe conducir a la alteración de otras propiedades, especialmente las mecánicas, especialmente en edades tempranas.

La trabajabilidad de las composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico se puede evaluar midiendo el asentamiento ("*slump*" en inglés), por ejemplo según la norma EN 12350-2. De hecho, el asentamiento y la trabajabilidad [maniobrabilidad] son proporcionales.

Retención de fluidez ("*slump retention*" en inglés) es también una propiedad a controlar para composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico.

Estas propiedades son particularmente deseables para determinadas aplicaciones, por ejemplo durante el llenado de un encofrado mediante una composición acuosa que comprende un aglutinante hidráulico.

Otro aspecto de la invención se refiere a la obtención de una composición acuosa que comprende un aglutinante hidráulico que permite limitar o reducir la contracción durante el secado.

La mejora de las propiedades de las composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico debe obtenerse sin modificar el fraguado de la composición, en particular sin retrasar este fraguado.

Las composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico también deben tener una relación en peso

agua / aglutinante hidráulico, generalmente agua / cemento o A/C, lo más baja posible, sin que, sin embargo, experimenten una alteración en sus propiedades.

5 Un efecto también buscado para las composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico es permitir controlar la cantidad de aire ocluido en el material resultante del fraguado de esta composición, permitiendo así evitar o reducir la presencia de agentes antiespumantes dentro de la composición hidráulica.

10 En general, las composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico deben permitir mejorar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos, en particular sus propiedades mecánicas en etapas tempranas; estas propiedades pueden evaluarse midiendo el cambio en la resistencia a la compresión a lo largo del tiempo. Además, los compuestos usados para la preparación de composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico deben usarse en dosis reducidas.

15 También deben ser altamente o totalmente compatibles con los demás componentes de las composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico, en particular siendo miscibles en todas las proporciones con estos otros componentes, con el fin de evitar o limitar los riesgos de segregación de los componentes de la solución acuosa que comprende un aglutinante hidráulico.

20 También debe buscarse el aumento del tiempo de retención de las propiedades de las composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico.

25 Existen compuestos dispersantes o agentes superplastificantes conocidos que se pueden usar en composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico. Sin embargo, estos compuestos no permiten dar solución a los problemas encontrados. En particular, estos compuestos no permiten mantener un buen grado de fluidez inicial de las composiciones acuosas que comprenden un aglutinante hidráulico en el que se incorporan, manteniendo su trabajabilidad y sin alterar sus propiedades mecánicas, ni provocar fenómenos de segregación.

30 La solicitud de patente internacional WO 2016 146935 se refiere al uso de un copolímero particular para aumentar la resistencia mecánica de una composición de hormigón. Este copolímero se prepara usando DMDO que es un ditiol. La solicitud de patente de invención de los Estados Unidos de América número 2014 0088250 se refiere a un procedimiento para preparar un polímero usando dipropionato de tritiocarbonato disódico. La solicitud de patente de invención de los Estados Unidos de América número US 2014 0051801 describe un polímero en forma de peine a base de ácido maleico.

35 Por tanto, existe la necesidad de disponer de compuestos dispersantes o superplastificantes para composiciones acuosas que comprendan un aglutinante hidráulico que permitan aportar una solución a todo o parte de los compuestos del estado de la técnica.

40 La invención permite dar solución a todos o parte de los problemas encontrados con las composiciones poliméricas del estado de la técnica. En particular, la invención permite obtener copolímeros mediante un procedimiento de preparación particularmente eficaz, por ejemplo en lo que respecta al control de la temperatura de la reacción de polimerización. En particular, es fundamental poder disponer de procedimientos de preparación que permitan prescindir de mantener el medio de reacción a baja temperatura durante las reacciones de polimerización conocidas en el estado de la técnica.

45 Además, también es esencial ser capaz de tener los procedimientos de preparación que hacen que sea posible polimerizar monómeros insaturados de diferentes masas moleculares Mw, por ejemplo masas moleculares Mw que varían de 800 g/mol a 5000 g/mol medida por CES, en presencia de comonómeros que comprenden grupos vinilo.

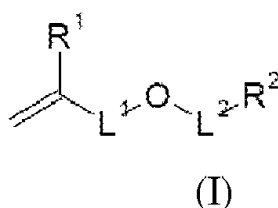
50 Asimismo, es fundamental poder implementar reacciones de polimerización que permitan copolimerizar monómeros con reactividades que limiten o impidan su polimerización durante la implementación de los procedimientos del estado de la técnica.

55 También es fundamental poder controlar estas reacciones de polimerización, en particular controlar las proporciones de los comonómeros polimerizados con respecto a las proporciones de estos comonómeros introducidos durante la reacción. Así, los copolímeros preparados pueden contener restos de los comonómeros en proporciones idénticas o próximas a las proporciones de los monómeros utilizados.

60 Así, la invención proporciona una composición acuosa que comprende al menos un copolímero cuyo índice de polimolecularidad I_p es menor que 3, obtenido mediante al menos una reacción de polimerización por radicales en agua y a una temperatura que varía de 10 a 90 °C:

- (a) al menos un monómero aniónico que comprende al menos una insaturación olefínica polimerizable y al menos un grupo ácido carboxílico y

(b) al menos un monómero de la fórmula (I):

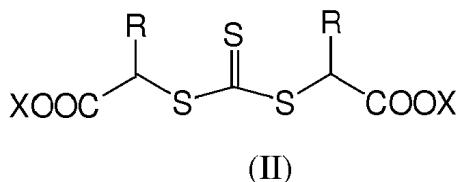


en la que:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan independientemente H o CH₃,
- L¹ independientemente representa un grupo seleccionado de CH₂, CH₂-CH₂ y O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂,
- L² independientemente representa un grupo seleccionado de (CH₂-CH₂O)_x, (CH₂CH(CH₃)O)_y, (CH(CH₃)CH₂O)_z y sus combinaciones y
- x, y y z, idénticos o diferentes, representan independientemente un número entero o decimal entre 0 y 150 y la suma x+y+z está entre 10 y 150,

en presencia:

- (i) de 0,05 a 5% en peso, con respecto a la cantidad de monómeros, de al menos un compuesto de la fórmula (II):



en la que:

- X representa independientemente H, Na o K y
- R representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₅ y
- (ii) al menos un compuesto generador de radicales seleccionado entre peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, un persulfato de metal alcalino y mezclas o asociaciones de los mismos con bisulfito de amonio, con bisulfito de metal alcalino o con un ión seleccionado entre Fe^{II}, Fe^{III}, Cu^I, Cu^{II}.

Las condiciones para la preparación de la composición según la invención son especialmente ventajosas. De hecho, estas condiciones de preparación de la composición según la invención permiten reducir o evitar la formación de homopolímero del monómero (a). Por tanto, preferiblemente, la composición según la invención no comprende un homopolímero de monómero (a) con respecto a la cantidad de peso en seco de copolímero. También preferiblemente, la composición según la invención comprende una cantidad reducida, baja o muy baja en peso de homopolímero de monómero (a) con respecto a la cantidad de peso en seco de copolímero. Asimismo, la invención permite evitar o limitar en gran medida la formación de copolímeros de diferentes monómeros (a).

Según la invención, la ausencia o presencia de una reducida, baja o muy baja cantidad de homopolímero del monómero (a) dentro de la composición según la invención hace que sea posible evitar o limitar el riesgo de inhibición. De la cristalización de hormigón cuando la composición según la invención se utiliza por sus propiedades plastificantes en una formulación de hormigón. Generalmente, un homopolímero de monómero (a) tiene propiedades dispersantes de partículas de materia mineral y, por lo tanto, puede interrumpir o inhibir la cristalización dentro de una formulación de hormigón. Las propiedades de la formulación de hormigón o del material final preparado a partir de la formulación de hormigón pueden modificarse o alterarse.

De manera particularmente ventajosa y particularmente eficaz, la invención permite preparar un copolímero a partir de los monómeros (a) y (b) controlando la reacción de polimerización de los monómeros (a) y (b). Por tanto, la invención permite obtener una composición acuosa que comprende una cantidad muy pequeña de monómero residual (a) con respecto a la cantidad de peso en seco de copolímero. Preferiblemente, la composición acuosa según la invención comprende menos de 2000 ppm en peso o menos de 1500 ppm en peso de monómero residual (a) con respecto a la cantidad de peso en seco de copolímero. Más preferiblemente, la composición acuosa según la invención comprende menos de 1000 ppm en peso o menos de 500 ppm en peso de monómero residual (a) con respecto a la cantidad de peso en seco de copolímero. En particular, la composición acuosa según la invención puede comprender menos de 200 ppm en peso o menos de 100 ppm en peso de monómero residual (a) con respecto a la cantidad de peso en seco de copolímero.

La composición acuosa según la invención comprende al menos un copolímero cuyo índice de polimolecularidad I_P es menor que 3. Preferiblemente de acuerdo con la invención, el índice de polimolecularidad I_P varía de 1,5 a 3, más preferiblemente de 1,8 a 2,8 o de 1,8 a 2,5, mucho más preferiblemente de 2 a 2,8 o de 2 a 2,5.

- 5 El copolímero de la composición acuosa de acuerdo con la invención se obtiene por al menos una reacción de polimerización radical en agua y a una temperatura que oscila de 10 a 90 °C, preferiblemente en el intervalo de 30 a 85 °C, más preferiblemente a una temperatura de temperatura que van de 40 a 75 °C ó de 50 a 70 °C. Según la invención, la temperatura también puede oscilar entre 35 y 85 °C, entre 40 y 85 °C, entre 45 y 85 °C, entre 50 y 85 °C, entre 60 y 85 °C ó entre 35 y 70 °C, entre 40 a 70 °C, de 45 a 70 °C, de 50 a 70 °C, o de 60 a 70 °C. Más
10 preferiblemente, se lleva a cabo una reacción de polimerización de un solo radical.

La preparación de la composición acuosa de acuerdo con la invención se implementa una reacción de polimerización radical, que se lleva a cabo en agua en presencia de 0,05 a 5% en peso de al menos un compuesto de la fórmula (II) en relación a la cantidad de monómeros.

- 15 Preferiblemente de acuerdo con la invención, este compuesto es de la fórmula (II) en la que R representa un grupo alquilo C1-C3, preferiblemente un grupo metilo. El compuesto preferido de la fórmula (II) según la invención es dipropionato tritiocarbonato disódico (DPTTC - número CAS 86470-33-2).

- 20 También preferiblemente de acuerdo con la invención, la reacción de polimerización utiliza el compuesto de fórmula (II) en una cantidad que varía del 0,05 al 4% en peso, del 0,05 al 3% en peso, del 0,05 al 2% en peso, del 0,5 al 4% en peso, del 0,5 al 3% en peso, del 0,5 al 2% en peso, del 1 al 4% en peso, del 1 al 3% en peso, del 1 al 2% en peso con respecto a la cantidad de monómeros.

- 25 La preparación de la composición acuosa según la invención también utiliza al menos un compuesto que genera radicales que es particular. Se elige preferentemente entre peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, sus mezclas o asociaciones con bisulfito de sodio, con bisulfito de potasio o con un ión seleccionado entre Fe^{II} , Fe^{III} , Cu^I , Cu^{II} . Según la invención, los iones Fe^{II} , Fe^{III} , Cu^I o Cu^{II} pueden utilizarse mediante al menos un compuesto elegido entre sulfato de hierro, sulfato de hierro hidratado, sulfato de hierro hemihidratado, sulfato de hierro heptahidratado, carbonato de hierro, carbonato de hierro hidratado, carbonato de hierro hemihidratado, cloruro de hierro, carbonato de cobre, carbonato de cobre hidratado, carbonato de cobre hemihidratado, acetato de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cobre pentahidratado, hidróxido de cobre, haluro de cobre.

- 35 Según la invención, el compuesto generador de radicales particular se selecciona más preferentemente entre peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, muy particularmente persulfato de sodio.

- 40 Según la invención, la reacción de polimerización se lleva a cabo en ausencia de cualquier compuesto que comprenda fósforo en el estado de oxidación I, particularmente en ausencia de ácido hipofosforoso (H_3PO_2) o de un derivado del ácido hipofosforoso (H_3PO_2), tales como compuestos que comprenden al menos un ion hipofosfito ($H_2PO_2^-$), en particular en ausencia de un compuesto seleccionado entre hipofosfito de sodio (H_2PO_2Na), hipofosfito de potasio (H_2PO_2K), hipofosfito de calcio ($[H_2PO_2]_2Ca$).

- 45 Durante la preparación del copolímero según la invención, las cantidades de monómeros (a) y (b) utilizadas pueden variar bastante. Preferiblemente, la reacción de polimerización implementa:

- de 1 a 25% en peso de monómero (a) y
- de 75 a 99% en peso de monómero (b).

- 50 También preferiblemente, la reacción de polimerización implementa:

- de 2 a 25% en peso de monómero (a) y
- de 75 a 98% en peso de monómero (b).

- 55 También preferiblemente, la reacción de polimerización implementa:

- de 3 a 15% en peso de monómero (a) y
- de 85 a 97% en peso de monómero (b).

- 60 También preferiblemente, la reacción de polimerización implementa:

- de 3 a 10% en peso de monómero (a) y
- de 90 a 97% en peso de monómero (b).

También preferiblemente, la reacción de polimerización implementa:

- de 5 a 10% en peso de monómero (a) y
- de 90 a 95% en peso de monómero (b).

5 La invención comprende la aplicación de una reacción de polimerización radical en agua de al menos un monómero aniónico (a) comprende al menos una insaturación olefínica polimerizable y al menos un grupo ácido carboxílico o una de sus sales. Preferiblemente, la composición según la invención comprende un copolímero preparado mediante una reacción de polimerización que implementa un monómero aniónico (a) que comprende una insaturación olefínica polimerizable y un grupo ácido carboxílico o una de sus sales.

10 Más preferiblemente, el monómero (a) utilizado se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, una sal de ácido acrílico, una sal de ácido metacrílico, una sal de ácido itacónico, una sal de ácido maleico y mezclas de los mismos.

15 Aún más preferiblemente, el monómero (a) usado se selecciona de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, una sal de ácido acrílico, una sal de ácido metacrílico y sus mezclas, más particularmente ácido acrílico o una sal de ácido acrílico, en particular una sal sódica de ácido acrílico.

20 Durante la reacción de polimerización por radicales en agua, la invención también comprende el uso de al menos un monómero (b) de la fórmula (I).

Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b1) de la fórmula (I) en el que:

- R^1 y R^2 representan H,
- L^1 representa un grupo CH_2 ,
- 25 - L^2 representa un grupo de combinación $(CH_2-CH_2O)_x$, y $(CH_2CH(CH_3)O)_y$, o $(CH(CH_3)CH_2O)_z$,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- $y+z$ representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que $y+z$ y la suma $x+y+z$ está entre 10 y 150.

30 Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b2) de la fórmula (I) en el que:

- R^1 representa H,
- R^2 representa CH_3 ,
- L^1 representa un grupo CH_2 ,
- 35 - L^2 representa un grupo de combinación $(CH_2-CH_2O)_x$ y $(CH_2CH(CH_3)O)_y$ ó $(CH(CH_3)CH_2O)_z$,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- $y+z$ representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que $y+z$ y la suma $x+y+z$ está entre 10 y 150.

40 Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b3) de la fórmula (I) en el que:

- R^1 representa CH_3 ,
- R^2 representa H,
- L^1 representa un grupo CH_2 ,
- 45 - L^2 representa un grupo de combinación $(CH_2-CH_2O)_x$ y $(CH_2CH(CH_3)O)_y$ ó $(CH(CH_3)CH_2O)_z$,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- $y+z$ representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que $y+z$ y la suma $x+y+z$ está entre 10 y 150.

50 Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b4) de la fórmula (I) en el que:

- R^1 y R^2 representan CH_3 ,
- L^1 representa un grupo CH_2 ,
- L^2 representa un grupo de combinación $(CH_2-CH_2O)_x$ y $(CH_2CH(CH_3)O)_y$ ó $(CH(CH_3)CH_2O)_z$,
- 55 - x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- $y+z$ representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que $y+z$ y la suma $x+y+z$ está entre 10 y 150.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b5) de la fórmula (I) en el que:

- R^1 y R^2 representan H,
- L^1 representa un grupo CH_2-CH_2 ,
- L^2 representa un grupo de combinación $(CH_2-CH_2O)_x$ y $(CH_2CH(CH_3)O)_y$ ó $(CH(CH_3)CH_2O)_z$,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- 65 - $y+z$ representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que $y+z$ y la suma $x+y+z$ está entre 10 y 150.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b6) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ representa H,
- R² representa CH₃,
- L¹ representa un grupo CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo de combinación (CH₂-CH₂O)_x y (CH₂CH(CH₃)O)_y ó (CH(CH₃)CH₂O)_z,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- y+z representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b7) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ representa CH₃,
- R² representa H,
- L¹ representa un grupo CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo de combinación (CH₂-CH₂O)_x y (CH₂CH(CH₃)O)_y ó (CH(CH₃)CH₂O)_z,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- y+z representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150.

Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b8) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ y R² representan CH₃,
- L¹ representa un grupo CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo de combinación (CH₂-CH₂O)_x y (CH₂CH(CH₃)O)_y ó (CH(CH₃)CH₂O)_z,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- y+z representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150.

Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b9) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ y R² representan H,
- L¹ representa un grupo O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo de combinación (CH₂-CH₂O)_x y (CH₂CH(CH₃)O)_y ó (CH(CH₃)CH₂O)_z,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- y+z representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b10) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ representa H,
- R² representa CH₃,
- L¹ representa un grupo O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo de combinación (CH₂-CH₂O)_x y (CH₂CH(CH₃)O)_y ó (CH(CH₃)CH₂O)_z,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- y+z representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b11) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ representa CH₃,
- R² representa H,
- L¹ representa un grupo O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo de combinación (CH₂-CH₂O)_x y (CH₂CH(CH₃)O)_y ó (CH(CH₃)CH₂O)_z,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- y+z representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150.

Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b12) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ y R² representan CH₃,
- L¹ representa un grupo O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo de combinación (CH₂-CH₂O)_x y (CH₂CH(CH₃)O)_y ó (CH(CH₃)CH₂O)_z,
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140,
- y+z representa un número entero o decimal entre 10 y 140 y
- x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150.

Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b13) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ y R² representan H,
- L¹ representa un grupo CH₂,
- L² representa un grupo (CH₂-CH₂O)_x y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b14) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ representa H,
- R² representa CH₃,
- L¹ representa un grupo CH₂,
- L² representa un grupo (CH₂-CH₂O)_x y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b15) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ representa CH₃,
- R² representa H,
- L¹ representa un grupo CH₂,
- L² representa un grupo (CH₂-CH₂O)_x y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b16) de la fórmula de la fórmula (I) en el que:

- R¹ y R² representan CH₃,
- L¹ representa un grupo CH₂,
- L² representa un grupo (CH₂-CH₂O)_x y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b17) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ y R² representan H,
- L¹ representa un grupo CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo (CH₂-CH₂O)_x y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b18) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ representa H,
- R² representa CH₃,
- L¹ representa un grupo CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo (CH₂-CH₂O)_x y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b19) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ representa CH₃,
- R² representa H,
- L¹ representa un grupo CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo (CH₂-CH₂O)_x y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

Preferiblemente de acuerdo con la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b20) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ y R² representan CH₃,
- L¹ representa un grupo CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo (CH₂-CH₂O)_x y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b21) de la fórmula (I) en el que:

- R¹ y R² representan H,
- L¹ representa un grupo O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂,
- L² representa un grupo (CH₂-CH₂O)_x y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b22) de la fórmula (I) en el que:

- R^1 representa H,
- R^2 representa CH_3 ,
- L^1 representa un grupo $O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$,
- L^2 representa un grupo $(CH_2-CH_2O)_x$ y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

10 Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b23) de la fórmula de la fórmula (I) en el que:

- R^1 representa CH_3 ,
- R^2 representa H,
- L^1 representa un grupo $O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$,
- L^2 representa un grupo $(CH_2-CH_2O)_x$ y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

20 Preferiblemente según la invención, el compuesto (b) es un compuesto (b24) de la fórmula (I) en el que:

- R^1 y R^2 representan CH_3 ,
- L^1 representa un grupo $O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$,
- L^2 representa un grupo $(CH_2-CH_2O)_x$ y
- x representa un número entero o decimal entre 10 y 140.

25 Preferiblemente, el compuesto (b) de la fórmula (I) es un compuesto para el cual:

- x representa un número entero o decimal entre 15 y 140,
- y+z representa un número entero o decimal entre 10 y 135 y
- x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150.

Más preferiblemente, el compuesto (b) es un compuesto de la fórmula (I) para los que x representa un número entero o decimal comprendido entre 10 y 150 o entre 30 y 120, y+z representa un número entero o decimal comprendido entre 10 y 135, x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150.

35 También más preferiblemente, el compuesto (b) es un compuesto de fórmula (I) en la que x representa un número entero o decimal comprendido entre 20 y 130 o de 30 a 120, y en la que la y junto z representan 0.

40 También más preferiblemente, el compuesto (b) es un compuesto de la fórmula (I) para los que x representa un número entero o decimal comprendido entre 15 y 80 y la y+z representan un número entero o decimal comprendido entre 10 y 65, de preferencia un compuesto de la fórmula (I) para el cual x representa un número entero o decimal comprendido entre 30 y 65 y la y+z representan un número entero o decimal comprendido entre 15 y 40, en particular un compuesto de la fórmula (I) para los que x representa un número entero o decimal comprendido entre 40 y 60 y la y+z representan un número entero o decimal entre 20 y 30, por ejemplo, un compuesto de la fórmula (I) para el que x representa 50 e y representa 25.

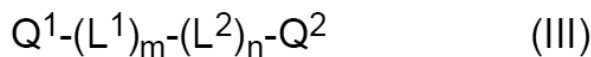
También más preferiblemente, el monómero (b) es un compuesto de la fórmula (I) para el que x es estrictamente mayor que y+z.

50 Según la invención, un compuesto (b) preferido es un compuesto seleccionado entre los compuestos (b1), (b3), (b15), (b19) y (b21).

55 La composición acuosa según la invención comprende al menos un copolímero obtenido mediante al menos una reacción de polimerización radical en agua de al menos un monómero (a) y al menos un monómero (b) de la fórmula (I). La reacción de polimerización también puede usar uno o más de otros monómeros. La reacción de polimerización también implementa al menos otro monómero (c) seleccionado entre:

- otro monómero aniónico, preferiblemente seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, sus sales y sus mezclas,
- un monómero no iónico que comprende al menos una insaturación polimerizable olefínico, preferiblemente al menos una insaturación etilénica polimerizable y, en particular, un grupo de vinilo polimerizable, más preferiblemente un monómero no iónico seleccionado entre los ésteres de un ácido que comprende al menos un grupo ácido monocarboxílico, en, en particular, un éster de un ácido seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas, por ejemplo acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilato, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, estireno, caprolactama de vinilo, acrilato de alquilo, en particular acrilato de alquilo C_1-C_{10} ,

preferiblemente acrilato de alquilo C₁-C₄, más preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de alquilo, en particular metacrilato de alquilo C₁-C₁₀, preferentemente metacrilato de alquilo C₁-C₄, más preferentemente metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de arilo, preferiblemente acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de arilo, preferiblemente metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenoxietilo, un compuesto de fórmula (III):



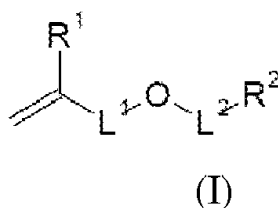
en la que:

- Q¹ representa un grupo acrilato polimerizable o un grupo metacrilato polimerizable,
- Q² representa un grupo H o un grupo CH₃,
- L¹ y L², idénticos o diferentes, representan independientemente un grupo etilenoxi o un grupo propilenoxi y
- m y n, idénticos o diferentes y al menos uno de los cuales es diferente de 0, representan un número menor o igual que 150 y su suma m+n es menor que 150 y
- ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, una sal del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-(metacrililoiloxi) etanosulfónico, una sal de ácido 2-(metacrililoiloxi) etanosulfónico, metalil sulfonato de sodio, sulfonato de estireno y mezclas de los mismos.

Ventajosamente, la composición acuosa según la invención comprende al menos un copolímero obtenido mediante al menos una reacción de polimerización radical en agua que se lleva a cabo en ausencia de ácido maleico o en ausencia de anhídrido maleico. La invención proporciona una composición acuosa que comprende al menos un copolímero obtenido mediante al menos una reacción de polimerización radical en agua de al menos un monómero aniónico (a) que comprende al menos una insaturación olefínica polimerizable y al menos un grupo ácido carboxílico o de una de sus sales y de al menos un monómero (b) de la fórmula (I). La invención también se refiere a un copolímero tal como por ejemplo, en copolímero de un tal particular, obtenido a partir de una composición acuosa según la invención seguido de la separación del copolímero de acuerdo con la invención, en particular la separación de agua de la composición acuosa de acuerdo con la invención.

Por tanto, la invención proporciona un copolímero cuyo índice de polimolecularidad I_p es menor que 3, obtenido mediante al menos una reacción de polimerización por radicales en agua y a una temperatura que varía de 10 a 90 °C:

- (a) al menos un monómero aniónico que comprende al menos una insaturación olefínica polimerizable y al menos un grupo ácido carboxílico y
- (b) al menos un monómero de la fórmula (I):

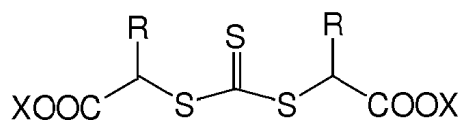


en la que:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan independientemente H o CH₃,
- L¹ independientemente representa un grupo seleccionado de CH₂, CH₂-CH₂ y O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂,
- L² independientemente representa un grupo seleccionado de (CH₂-CH₂O)_x, (CH₂CH(CH₃)O)_y, (CH(CH₃)CH₂O)_z y sus combinaciones y
- x, y, y z, idénticos o diferentes, representan independientemente un número entero o decimal entre 0 y 150, preferiblemente x es estrictamente mayor que y+z y la suma x+y+z está entre 10 y 150,

en presencia:

- (i) de 0,05 a 5% en peso, con respecto a la cantidad de monómeros, de al menos un compuesto de la fórmula (II):



(II)

en la que:

- x representa independientemente H, Na o K y
- R representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₅ y

- (ii) al menos un compuesto generador de radicales seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de metal alcalino y mezclas o asociaciones de los mismos con bisulfito de amonio, con bisulfito de metal alcalino o con un ion seleccionado entre Fe^{II}, Fe^{III}, Cu^I, Cu^{II}.

Preferiblemente, el copolímero según la invención comprende:

- de 1 a 25% en peso de monómero (a) y
- de 75 a 99% en peso de monómero (b).

También preferiblemente, el copolímero según la invención comprende:

- de 2 a 25% en peso de monómero (a) y
- de 75 a 98% en peso de monómero (b).

También preferiblemente, el copolímero según la invención comprende:

- de 3 a 15% en peso de monómero (a) y
- de 85 a 97% en peso de monómero (b).

También preferiblemente, el copolímero según la invención comprende:

- de 3 a 10% en peso de monómero (a) y
- de 90 a 97% en peso de monómero (b).

También preferiblemente, el copolímero según la invención comprende:

- de 5 a 10% en peso de monómero (a) y
- de 90 a 95% en peso de monómero (b).

El copolímero según la invención también se puede caracterizar por su masa molecular en peso (MW). Preferiblemente, tiene una masa molecular en peso que varía de 8000 g/mol a 600000 g/mol o de 10000 g/mol a 500000 g/mol o incluso, de 12000 g/mol a 200000 g/mol. Más preferiblemente, tiene una masa molecular en peso que varía de 15000 g/mol a 150000 g/mol o de 15000 g/mol a 90000 g/mol o incluso de 15000 g/mol a 90000 g/mol o desde 25000 g/mol a 75000 g/mol.

Según la invención, el peso molecular y el índice de polimolecularidad de los copolímeros se determina mediante Cromatografía por Exclusión de Tamaño (CES por sus siglas del francés de "*Chromatographie d'Exclusion Stérique*" y SEC por sus siglas en inglés de "*Steric Exclusion Chromatography*"). Esta técnica utiliza un aparato de cromatografía líquida de la marca Waters equipado con un detector. Este detector es un detector de concentración refractométrica de la marca Waters. Este aparato de cromatografía líquida está equipado con una columna de exclusión estérica para separar los diferentes pesos moleculares de los copolímeros estudiados. La fase de elución líquida es una fase acuosa ajustada a pH 9,00 utilizando hidróxido de sodio 1N que contiene 0,05 M de NaHCO₃, 0,1 M de NaNO₃, 0,02 M de trietanolamina y 0,03% de NaN₃.

De acuerdo con una primera etapa, la solución de copolímero se diluye al 0,9% en peso seco en el disolvente de solubilización del CES, que corresponde a la fase de elución líquida del CES al que se le añade un 0,04% de dimetilformamida, que actúa un marcador de tasa de flujo o patrón interno. Luego, se filtra a 0,2 µm. A continuación, se inyectan 100 µl en el aparato de cromatografía (eluyente: una fase acuosa ajustada a pH 9,00 con hidróxido de sodio 1N que contiene 0,05 M de NaHCO₃, 0,1 M de NaNO₃, 0,02 M de trietanolamina y 0,03% de NaN₃).

El aparato de cromatografía líquida contiene una bomba isocrática (Waters 515) cuyo caudal se establece en 0,8 ml / min. El aparato de cromatografía también comprende un horno que a su vez comprende el siguiente sistema de

columnas en serie: una precolumna *Waters Ultrahydrogel Column Guard* de 6 cm de largo y 40 mm de diámetro interno, y una columna lineal *Waters Ultrahydrogel* de 30 cm de largo y 7,8 mm de diámetro interno. El sistema de detección consta de un detector refractométrico tipo RI Waters 410. Se lleva el horno a una temperatura de 60 °C y el refractómetro a una temperatura de 45 °C.

5 Las masas moleculares se evalúan mediante detección dinámica de dispersión de luz usando un detector Viscotek Dual 270 mediante el cual la masa molecular se determina a partir del volumen hidrodinámico del copolímero.

10 Las características particulares, ventajosas o preferidas de la composición acuosa según la invención definen los copolímeros según la invención que también son particulares, ventajosos o preferidos.

15 La composición acuosa y el copolímero según la invención tienen propiedades particularmente ventajosas en muchos campos técnicos. Así, dependiendo del campo técnico en el que se implementen estas propiedades, la composición acuosa o el copolímero según la invención puede adoptar diferentes formas. En particular, pueden implementarse dentro de diferentes formulaciones.

Por tanto, la invención proporciona una formulación (F1) que comprende:

- 20 - al menos una composición acuosa según la invención,
- al menos un aglutinante hidráulico, posiblemente
- agua, posiblemente
- al menos un agregado, posiblemente
- al menos un adyuvante.

25 La invención también proporciona una formulación (F2) que comprende:

- al menos un copolímero según la invención,
- al menos un aglutinante hidráulico, posiblemente
- agua, posiblemente
- 30 - al menos un agregado, posiblemente
- al menos un adyuvante.

Preferiblemente, las formulaciones (F1) y (F2) según la invención comprenden:

- 35 - de 0,01 a 5% de peso en seco de copolímero, respectivamente en forma de al menos una composición acuosa según la invención o de al menos un copolímero según la invención como tal y
- del 95 al 99,9% de peso en seco de al menos un aglutinante hidráulico.

Más preferiblemente, las formulaciones (F1) y (F2) según la invención comprenden:

- 40 - 0,01-4% de peso en seco o de 0,01 a 3% de peso en seco de copolímero, respectivamente en forma de al menos una composición acuosa de acuerdo con la invención o de al menos un copolímero de acuerdo con la invención como tal y
- del 96 al 99,9% de peso en seco o del 97 al 99,9% de peso en seco de al menos un aglutinante hidráulico.

También más preferiblemente, las formulaciones (F1) y (F2) según la invención comprenden:

- 50 - 0,03-5% de peso en seco o desde 0,03 a 4% de peso en seco o desde 0,03 a 3% de peso en seco de copolímero, respectivamente en forma de al menos una composición acuosa de acuerdo con la invención o al menos un copolímero de acuerdo con la invención como tal y
- del 95 al 99,7% de peso en seco o del 96 al 99,7% de peso en seco del 97 al 99,7% de peso en seco de al menos un aglutinante hidráulico.

55 También más preferiblemente, las formulaciones (F1) y (F2) según la invención comprenden:

- 60 - de 0,05 a 5% de peso en seco o de 0,05 a 4% de peso en seco o desde 0,05 a 3% de peso en seco o de 0,05 a 2% de peso en seco o de 0,05 a 1, 5% de peso en seco de copolímero, respectivamente en forma de al menos una composición acuosa según la invención o de al menos un copolímero según la invención como tal y
- de 95 hasta 99,5% de peso en seco o desde 96 a 99,5% de peso en seco o desde 97 a 99,5% de peso en seco o desde 98 a 99,5% de peso en seco o desde 98,5 a 99,5% de peso en seco de al menos un aglutinante hidráulico.

65 También preferiblemente, las formulaciones (F1) y (F2) de acuerdo con el agua invención comprenden en una cantidad en peso con respecto a la cantidad en peso de aglutinante hidráulico de menos de 0,7, menos de 0,65 o

menos de 0,6, preferiblemente menos de 0,5 o menos de 0,4 o incluso menos de 0,3 o menos de 0,2. Los intervalos preferidos de la cantidad de agua en peso con respecto a la cantidad en peso de aglutinante hidráulico en formulaciones (F1) y (F2) son desde 0,2 hasta 0,65 ó de 0,2 a 0,6 ó de 0,2 a 0,5 ó 0,3 a 0,65 ó 0,3 a 0,6 ó de 0,3 a 0,5.

5 Según la invención, el aglutinante hidráulico o hidrolítico se puede elegir entre cemento, mortero, yeso, lechada, hormigón.

10 El cemento se puede seleccionar de cemento Portland, cemento Portland blanco, cemento artificial, cemento de alto horno, cemento de alta resistencia, alúmina cemento, cemento de fraguado rápido, cemento de fosfato de magnesio, cemento a base de productos de incineración, cemento de cenizas volantes y mezclas de los mismos.

15 Se pueden elegir otros aglutinantes hidráulicos entre aglutinantes hidráulicos latentes, aglutinantes puzolánicos, cenizas, escoria, clinker.

El yeso se puede elegir entre yeso, sulfato cálcico dihidratado, sulfato cálcico, sulfato cálcico hemihidratado, sulfato cálcico anhídrido y mezclas de los mismos. El agregado se puede seleccionar de arena, agregado grueso, grava, piedra triturada, escoria, agregado reciclado.

20 Generalmente, según su tamaño de partícula, los granulados se clasifican en varias categorías conocidas como tales por los expertos en la materia, por ejemplo según la norma francesa XP P 18-540. Según esta norma, que define notablemente los valores d, y D, las familias de granulados comprenden:

- cargas 0/D para las que $D < 2$ mm con al menos un 70% de paso a 0,063 mm,
- 25 - arenas de grano fino 0/D para las cuales $D \leq 1$ mm con menos del 70% de paso a 0,063 mm,
- arenas 0/D para las que $1 < D \leq 6,3$ mm,
- mezclas de grava y arena 0/D para las que $D > 6,3$ mm,
- virutas d/D para las que $d > 1$ mm y $D \leq 125$ mm y
- 30 - lastres d/D para las que $d > 25$ mm y $D \leq 50$ mm.

Ejemplos de cargas son humos de sílice o adiciones silíceas, o adiciones de piedra caliza como carbonato de calcio.

35 Según la invención, el adyuvante de las formulaciones (F1) o (F2) puede ser seleccionado a partir de un antiespumante agente, un plastificante o superplastificante, un agente para mejorar la trabajabilidad, un agente reductor del asentamiento, un agente para reducir el aire atrapado, un agente colorante, un pigmento, un agente reductor de agua, un retardante del fraguado, un agente de control de la higroscopicidad, un agente anticorrosión, un agente anti-encogimiento, un agente inhibidor de la reacción silicoalcalinas, un agente repelente del agua, un agente espumante. Las propiedades particulares de la composición acuosa según la invención o del copolímero según la

40 invención permiten su uso en muchos campos técnicos, en particular por sus propiedades de control o regulación de la reología.

Por lo tanto, la invención proporciona un procedimiento de modificación de la reología de una formulación hidráulico que comprende la adición de al menos una composición acuosa de acuerdo con la invención o de al menos un copolímero de acuerdo con la invención en la formulación hidráulico que comprende agua y un aglutinante hidráulico.

45 Las propiedades de la composición según la invención y del copolímero son particularmente útiles en el campo de las formulaciones hidráulicas.

50 Por tanto, la invención proporciona un procedimiento para controlar la trabajabilidad de una formulación hidráulica que comprende la adición de al menos una composición acuosa según la invención o de al menos un copolímero según la invención en una formulación hidráulica. De manera particularmente ventajosa, la invención proporciona un método para controlar la trabajabilidad en el que la trabajabilidad de la formulación hidráulica se mantiene constante

55 durante al menos 1 hora, preferiblemente durante al menos 2 horas, más preferiblemente durante al menos 3 horas, incluso más preferiblemente durante al menos 3,5 horas o al menos 4 horas.

La invención también proporciona un procedimiento para reducir el tiempo de fraguado de una formulación hidráulica que comprende la adición de al menos una composición acuosa de acuerdo con la invención o de al menos un copolímero según la invención en una formulación hidráulico que comprende agua y un aglutinante hidráulico.

60 Preferiblemente, para los procedimientos de control de la trabajabilidad de una formulación hidráulico o de reducir el tiempo de fraguado de una formulación hidráulica de acuerdo con la invención, la formulación hidráulica se selecciona de una formulación hidráulica (F1) y una formulación hidráulica (F2).

65 Las características particulares, ventajosas o preferidas de las formulaciones hidráulicas (F1) y (F2) de acuerdo con la invención definen los procedimientos de control de la trabajabilidad de una formulación hidráulica o de reducir el

tiempo de fraguado de una formulación hidráulica de acuerdo con la invención que son también en particular, ventajosas o preferidas.

Los ejemplos que siguen permiten ilustrar los distintos aspectos de la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: preparación de copolímeros según la invención y de un copolímero comparativo

Ejemplo 1.1: copolímero (P1) según la invención

Se colocan en un reactor de agitación agua (50 g), sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), una solución al 60% en masa en agua (271,92 g) de monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol, un comonómero (anhídrido maleico) (9,71 g), una solución acuosa al 50% en masa de hidróxido de sodio (15,35 g) y una solución al 20% en masa en agua (2,68 g) de DPTTC. El reactor se calienta a 58 ± 3 °C. Se añade peróxido de hidrógeno en una solución acuosa al 35% en masa (5,6 g).

A continuación, durante 2 horas, una mezcla de agua (30 g) y de ácido acrílico (22,65 g), una mezcla de agua (25 g), de una solución al 60% en masa en agua (32,7 g) de un monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol y de una solución al 20% en masa en agua (10,0 g) de DPTTC se inyectan simultáneamente en el reactor, junto con mezcla de agua (55 g) y una solución acuosa al 40% en masa de una solución de bisulfito de sodio (5,64 g), con esta última mezcla inyectada en 2 horas y 15 minutos. El reactor se mantiene a una temperatura de 58 ± 3 °C durante 1 hora.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa (22,3 g). La solución polimérica acuosa comprende menos de 900 ppm de ácido acrílico residual seco con respecto a la cantidad total de copolímero seco. Se obtiene un copolímero (P1) que comprende 10,5% en peso de ácido acrílico, 85,0% en peso de monómero (b15) y 4,5% en peso de anhídrido maleico. Su masa molecular MW es de 51000 g/mol y su índice de polimolecularidad I_P es 1,9.

Ejemplo 1.2: copolímero (P2) según la invención

Se introducen en un reactor de agitación agua (50 g), sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), una solución al 60% en masa en agua (271,92 g) de un monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol y una solución al 20% en masa en agua (2,54 g) de DPTTC. El reactor se calienta a 35 ± 2 °C. Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (5,6 g).

Luego, durante 1 hora y 15 minutos, una mezcla de agua (30 g) y de ácido acrílico (32,26 g) y una mezcla de una solución al 60% en masa en agua (32,7 g) de monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol, de agua (30 g) y de una solución al 20% en masa en agua (10,15 g) de DPTTC se inyectan simultáneamente en el reactor, junto con una mezcla de agua (55 g) y bisulfito de sodio (5,64 g), inyectando esta última mezcla en 1 hora y 40 minutos.

El reactor se mantiene a una temperatura de 35 ± 2 °C durante 1 hora 30 minutos.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa (36 g). La solución polimérica acuosa comprende menos de 1430 ppm de ácido acrílico residual seco basado en la cantidad total de copolímero seco.

Se obtiene un copolímero (P2) que comprende 14,5% en peso de ácido acrílico y 85,5% en peso de monómero (b15). Su masa molecular Mw es de 129800 g/mol y su índice de polimolecularidad I_P es 2,0.

Ejemplo 1.3: copolímero (P3) según la invención

Se introducen en un reactor de agitación agua (50 g), sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), una solución al 60% en masa en agua (264,56 g) de un monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol y un 20% en masa de una solución en agua (2,54 g) de DPTTC. El reactor se calienta a 55 ± 2 °C. Se introduce peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (5,6 g).

Luego, durante 1 hora y 15 minutos, una mezcla de agua (30 g) y de ácido acrílico (32,49 g) y una mezcla de una solución al 60% en masa en agua (32,7 g) de monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol, una mezcla de agua (16 g) y una solución al 20% en masa en agua (10,15 g) de DPTTC se inyectan simultáneamente en el reactor junto con una mezcla de agua (55 g) y persulfato de amonio (2,26 g), inyectando esta última mezcla en 1 hora y 40 minutos.

El reactor se mantiene a una temperatura de 55 ± 2 °C durante 1 hora 30 minutos.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de

sodio al 50% en masa (34,8 g). La solución polimérica acuosa comprende menos de 130 ppm de ácido acrílico residual seco con respecto a la cantidad total de copolímero seco. Se obtiene un copolímero (P3) que comprende 15,4% en peso de ácido acrílico y 84,6% en peso de monómero (b15). Su masa molecular M_w es de 54200 g/mol y su índice de polimolecularidad I_P es 1,7.

Ejemplo 1.4: copolímero (P4) según la invención

Se introducen agua (240 g) y una solución al 20% en masa en agua (3,0 g) de DPTTC en un reactor de agitación. El reactor se calienta a 65 ± 2 °C.

Luego, durante 3 horas, una mezcla de agua (10 g), de ácido acrílico (22,88 g) y de una solución al 60% en masa en agua (782,52 g) de monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol, una mezcla de agua (40 g) y de una solución al 20% en masa en agua (12,0 g) de DPTTC se inyectan simultáneamente en el reactor junto con una mezcla de agua (65 g) y persulfato de amonio (6,09 g).

El reactor se mantiene a una temperatura de 65 ± 2 °C durante 1 hora.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa (1,3 g). La solución polimérica acuosa comprende menos de 40 ppm de ácido acrílico residual seco con respecto a la cantidad total de copolímero seco. Se obtiene un copolímero (P4) que comprende 4,6% en peso de ácido acrílico, 95,4% en peso de monómero (b15). Su masa molecular M_w es de 55100 g/mol y su índice de polimolecularidad I_P es 1,4.

Ejemplo 1.5: copolímero (P5) según la invención

Se introducen en un reactor de agitación agua (10 g), sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), una solución al 60% en masa en agua (318 g) de un monómero (b3) de fórmula (I) en la que L^2 representa una combinación $(CH_2-CH_2O)_x$, $(CH_2CH(CH_3)O)_y$, y $(CH(CH_3)CH_2O)_z$, x representa 42 y la y+z representan 15,5, con una masa molecular de 3000 g/mol en solución a 60% en masa en agua (318 g) y DPTTC en solución a 20% en masa en agua (2,03 g). El reactor se calienta a 58 ± 3 °C.

Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (4,48 g).

A continuación, durante 2 h, una mezcla de agua (50 g) y ácido acrílico (20,14 g), una mezcla de una solución al 20% de DPTTC (8,12 g) y de agua (40 g) y una mezcla de agua (55 g) y de bisulfito de sodio en solución acuosa al 40% en masa (4,51 g), se inyectan simultáneamente en el reactor, inyectando esta última mezcla en 2 horas y 15 minutos.

Seguidamente, el reactor se mantiene a una temperatura de 58 ± 3 °C durante 1 hora.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa a pH 7,5. La solución polimérica acuosa comprende menos de 1500 ppm de ácido acrílico residual seco basado en la cantidad total de copolímero seco.

Se obtiene un copolímero (P5) con una masa molecular en peso de 60820 g/mol y un índice de polimolecularidad I_P de 1,2.

Ejemplo 1.6: copolímero (P6) según la invención

Se introducen en un reactor de agitación agua (10 g), sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), una solución al 60% en masa en agua (318 g) de un monómero (b3) de la fórmula (I) en la que L^2 representa una combinación $(CH_2-CH_2O)_x$, $(CH_2CH(CH_3)O)_y$ y $(CH(CH_3)CH_2O)_z$, x representa 52 y la y+z representan 11, con una masa molecular de 3000 g/mol, y una solución al 20% en masa en agua (2,03 g) de DPTTC. El reactor se calienta a 58 ± 3 °C.

Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (4,48 g).

A continuación, durante 2 horas, una mezcla de agua (50 g) y de ácido acrílico (20,14 g), una mezcla de una solución al 20% en masa de DPTTC (8,12 g) y agua (40 g), y una mezcla de agua (50 g) y una solución acuosa al 40% en masa de bisulfito de sodio (4,51 g) se inyectan simultáneamente en el reactor, inyectando esta última mezcla en 2 horas y 15 minutos.

A continuación, el reactor se mantiene a una temperatura de 58 ± 3 °C durante 1 hora.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa a pH 7,5. La solución polimérica acuosa comprende menos de 910 ppm de ácido acrílico residual seco con respecto a la cantidad total de copolímero seco.

Se obtiene un copolímero (P6) con una masa molecular en peso de 46190 g/mol y un índice de polimolecularidad I_p de 1,3.

Ejemplo 1.7: copolímero (P7) según la invención

En un reactor de agitación se introducen agua (145 g), sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), un monómero (b19) con una masa molecular de 2400 g/mol (191 g) y una solución al 20% en masa en agua (2,54 g) de DPTTC. El reactor se calienta a 58 ± 3 °C.

Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (5,6 g).

A continuación, durante 2 horas, una mezcla de agua (30 g) y de ácido acrílico (20,14 g), una mezcla de una solución al 20% en masa de DPTTC (10,2 g) y de agua (55 g) se inyectan simultáneamente en el reactor junto con una mezcla de agua (55 g) y persulfato de amonio (2,6 g).

A continuación, el reactor se mantiene a una temperatura de 58 ± 3 °C durante 1 h.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa hasta pH 7,3. La solución polimérica acuosa comprende menos de 25 ppm de ácido acrílico residual seco con respecto a la cantidad total de copolímero seco.

Se obtiene un copolímero (P7) con una masa molecular en peso de 62700 g/mol y un índice de polimolecularidad I_p de 2,2.

Ejemplo 1.8: copolímero (P8) según la invención

Se introduce en un reactor de agitación agua (10 g), sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), una solución al 60% en masa en agua (318 g) de un monómero (b3) de la fórmula (I) en la que R^1 representa CH_3 , R^2 representa H, L^1 representa CH_2 , L^2 representa una combinación $(CH_2-CH_2O)_x$, $(CH_2CH(CH_3)O)_y$, y $(CH(CH_3)CH_2O)_z$, x representa 42 y la y+z representan 15,5, con una masa molecular de 3000 g/mol, y una solución al 20% en masa en agua (2,54 g) de DPTTC. El reactor se calienta a 65 ± 3 °C.

Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (5,6 g).

A continuación, durante 2 horas, una mezcla de agua (50 g) y de ácido acrílico (20,14 g), una mezcla de una solución al 20% en masa de DPTTC (10,15 g) y de agua (40 g) se inyectan simultáneamente en el reactor junto con una mezcla de agua (55 g) y persulfato de amonio (2,26 g).

El reactor se mantiene a una temperatura de 65 ± 1 °C durante 1 hora.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa hasta pH 7,2. La solución polimérica acuosa comprende menos de 810 ppm de ácido acrílico residual seco con respecto a la cantidad total de copolímero seco.

Se obtiene un copolímero (P8) con una masa molecular en peso de 51600 g/mol y un índice de polimolecularidad I_p de 1,3.

Ejemplo 1.9: copolímero (P9) según la invención

Se colocan en un reactor de agitación agua (160 g), sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), un monómero (b19) con una masa molecular de 2400 g/mol (194,6 g) y una solución al 20% en masa en agua (2,03 g) de DPTTC. El reactor se calienta a 65 ± 1 °C.

Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (4,48 g).

A continuación, durante 2 horas, una mezcla de agua (30 g) y ácido acrílico (20,55 g), una mezcla de una solución al 20% en masa de DPTTC (8,12 g) y agua (50 g) y una mezcla de agua (55 g) y una solución al 40% en masa de bisulfito de sodio se inyectan simultáneamente en el reactor.

El reactor se mantiene a una temperatura de 65 ± 1 °C durante 1 h.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa hasta pH 7,2. La solución polimérica acuosa comprende menos de 43 ppm de ácido acrílico residual seco basado en la cantidad total de copolímero seco. Se obtiene un copolímero (P9) con una masa molecular en peso de 68100 g/mol y un índice de polimolecularidad I_p de 2,3.

Ejemplo 1.10: copolímero (P10) según la invención

En un reactor de agitación, se colocan sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), una solución al 60% en masa en agua (318 g) de un monómero (b3) de fórmula (I) en la que R^1 representa CH_3 , R^2 representa H, L^1 representa CH_2 , L^2 representa una combinación $(CH_2-CH_2O)_x$, $(CH_2CH(CH_3)O)_y$, y $(CH(CH_3)CH_2O)_z$, x representa 52 y la y+z representan 11, con una masa molecular de 3000 g/mol y una solución al 20% en masa en agua (2,54 g) de DPTTC. El reactor se calienta a 65 ± 1 °C.

Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (5,6 g).

A continuación, durante 2 horas, una mezcla de agua (50 g) y ácido acrílico (20,14 g), una mezcla de una solución al 20% en masa de DPTTC (10v15g) y agua (40 g) y una mezcla de agua (50 g) y persulfato de amonio (2,26 g) se inyectan simultáneamente en el reactor.

A continuación, el reactor se mantiene a una temperatura de 65 ± 1 °C durante 1 hora.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa a pH 7,5. La solución polimérica acuosa comprende menos de 25 ppm de ácido acrílico residual seco con respecto a la cantidad total de copolímero seco.

Se obtiene un copolímero (P10) de masa molecular en peso de 53.390 g / mol y un índice de polidispersidad de 2,1.

Ejemplo 1.11: copolímero (P11) según la invención

En un reactor de agitación se colocan sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), una solución al 60% en masa en agua (318 g) de un monómero (b3) de fórmula (I) en la que R^1 representa CH_3 , R^2 representa H, L^1 representa CH_2 , L^2 representa una combinación de $(CH_2-CH_2O)_x$, $(CH_2CH(CH_3)O)_y$, y $(CH(CH_3)CH_2O)_z$, x representa 52 y la y+z representan 11, con una masa molecular de 3000 g/mol y una solución al 20% en masa en agua (2,54 g) de DPTTC. El reactor se calienta a 65 ± 1 °C.

Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (5,6 g).

A continuación, durante 1 hora, una mezcla de agua (50 g) y ácido acrílico (20,14 g), una mezcla de una solución al 20% en masa de DPTTC (1,015 g) y de agua (40 g) y una mezcla de agua (50 g) y persulfato de amonio (2,26 g) se inyectan simultáneamente en el reactor.

El reactor se mantiene a 65 ± 1 °C durante 1 hora.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa al 50% en masa de hidróxido de sodio hasta que se alcanza un pH de 7. La solución polimérica acuosa comprende menos de 10 ppm de ácido acrílico seco.

Se obtiene un copolímero (P11) con una masa molecular en peso de 56460 g/mol y un índice de polimolecularidad I_p de 1,2.

Ejemplo 1.12: copolímero (P12) según la invención

Hierro heptahidrato de sulfato (0.088 g), un monómero de (b15) de masa molecular 2.400 g / mol en solución a 60% en masa en agua (362 g), DPTTC en solución a 20% en masa en agua (2,54 g) y 50 g de agua. El reactor se calienta a 65 ± 1 °C.

Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (5,6 g).

A continuación, durante 1 h, una mezcla de agua (40 g), ácido acrílico (31,17 g) y ácido metacrílico (7,8 g) se inyecta en paralelo en el reactor, una mezcla de una solución al 20% DPTTC (8,12 g) y agua (50 g) y una mezcla de agua (50 g) y una solución al 40% de metabisulfito de sodio (4,51 g)

A continuación, el reactor se mantiene a una temperatura de 65 ± 1 °C durante 1 hora.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa hasta pH 7,1. La solución polimérica acuosa comprende menos de 667 ppm de ácido acrílico residual seco en relación con la cantidad total de copolímero seco y 5 ppm de ácido metacrílico residual en relación con la cantidad total de polímero seco.

Se obtiene un copolímero (P12) con una masa molecular en peso de 81.090 g / mol y un índice de polimolecularidad de I_p de 1,2.

Ejemplo 1.13: copolímero comparativo

Se colocan en un reactor de agitación agua (50 g), una solución al 60% en masa en agua (432,53 g) de monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol y DMDO (1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano) (0,62 g) . El reactor se calienta a 37 ± 2 °C. Se añade peróxido de hidrógeno en una solución acuosa al 35% en masa (5,6 g)

Luego, durante 1 hora y 15 minutos, una mezcla de agua (30 g) y de ácido acrílico (29,47 g), una mezcla de agua (25 g), una solución al 60% en masa en agua (32,7 g) de monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol y DMDO (4,93 g) y una mezcla de agua (55 g) y una solución al 40% en masa en agua (5,64 g) de bisulfito de sodio se inyectan simultáneamente en el reactor, con esta última mezcla que se inyecta en 1 hora y 40 minutos.

El reactor se mantiene a una temperatura de 37 ± 2 °C durante 1 hora 30 minutos.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa (32,5 g). La solución polimérica acuosa comprende más de 12000 ppm de ácido acrílico residual seco basado en la cantidad total de copolímero seco. Además, casi el 60% en peso del monómero (b15) no ha reaccionado.

Ejemplo 1.14: copolímero comparativo

Se colocan en un reactor de agitación agua (50 g), sulfato de hierro heptahidratado (0,11 g), una solución al 60% en masa en agua (264,56 g) de monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol y DMDO (1,8- dimercapto-3,6-dioxaoctano) (0,62 g). El reactor se calienta a 37 ± 2 °C. Se añade peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 35% en masa (5,6 g).

Luego, durante 1 hora y 15 minutos, una mezcla de agua (30 g) y de ácido acrílico (32,49 g), una mezcla de agua (25 g), una solución al 60% en masa en agua (32,7 g) de monómero (b15) con una masa molecular de 2400 g/mol y DMDO (4,93 g) y una mezcla de agua (55 g) y una solución al 40% en masa en agua de bisulfito de sodio (5,64 g) se inyectan simultáneamente en el reactor, con esta última mezcla que se inyecta en 1 hora y 40 minutos.

El reactor se mantiene a una temperatura de 37 ± 2 °C durante 1 hora 30 minutos.

El producto se enfría y luego se neutraliza parcialmente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en masa (36,6 g). La solución polimérica acuosa comprende más de 12000 ppm de ácido acrílico residual seco basado en la cantidad total de copolímero seco. Además, casi el 20% en peso de monómero (b15) no ha reaccionado.

Ejemplo 2: evaluación del poder reductor del agua en un mortero

Se preparan formulaciones de mortero, cuya composición se presenta en la Tabla 1 de acuerdo con el procedimiento:

- incorporación del adyuvante y el agua en el cuenco de un mezclador automático Perrier para cementos y morteros estandarizados,
- incorporación de todos los finos (cemento y/o aglutinantes hidráulicos),
- mezcla a baja velocidad de 140 rpm,
- incorporación de arena después de 30 s,
- mezcla a baja velocidad de 140 rpm durante 60 segundos,
- parada durante 30 segundos y limpieza de las paredes de la cubeta,
- mezcla a baja velocidad de 140 rpm durante 90 segundos.

De manera similar, se prepara una formulación comparativa (FC) de mortero que no comprende un copolímero.

Las propiedades reductoras de agua de los copolímeros según la invención se evalúan utilizando las formulaciones de mortero.

La trabajabilidad T0 de los morteros formulados con los copolímeros según la invención se evaluó midiendo el diámetro de asentamiento ("*slump flow*" en inglés) de conformidad con la norma estándar EN 12350-2 apta para mortero (mini-cono Abrams).

Para realizar las pruebas de asentamiento [dispersión], el cono relleno con mortero formulado se eleva perpendicular hacia una placa horizontal a la vez que se realiza un giro de un cuarto de vuelta. La extensión se mide después de 5 minutos según dos diámetros a 90° con una regla. El resultado de la medición de asentamiento es el promedio de los dos valores a ± 1 mm. Las pruebas se realizan a 20 °C. La dosis de adyuvante se determina para lograr una extensión objetivo de 220 mm $\pm$ 5 mm. La dosis se expresa en porcentajes (%) de peso en seco con respecto al peso del aglutinante hidráulico o de la mezcla de aglutinantes hidráulicos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Formulación	FC	Según la invención	
		F1-1	F1-3
Arena AFNOR (g)	1 350	1 350	1 350
Cemento CEM I 52,5N VICAT (g)	450	450	450
Copolímero (% peso seco / peso seco de cemento)	/	P2 (0,09)	P3 (0,10)
Antiespumante (% / adyuvante)	/	0,5	0,5
Agua (g)	266	200	200
Relación en peso agua / cemento	0,59	0,44	0,44
Maniobrabilidad T0	220	220	220
Reducción de agua (%)	0	25	25

La utilización de los copolímeros según la invención permite reducir la cantidad de agua en un 25% en la formulación hidráulica, manteniendo una fluidez inicial (trabajabilidad) similar a la de la formulación comparativa sin copolímero.

Por lo tanto, los copolímeros según la invención pueden calificarse como agentes altamente reductores de agua según la norma estándar ADJUVANT NF EN 934-2. De hecho, permiten una reducción de agua para el mortero mezclado de al menos un 12% en comparación con el mortero de control.

Ejemplo 3: evaluación de la propiedades reductoras del agua en hormigón

Las formulaciones de hormigón (300 kg/m³) se preparan de acuerdo con la norma NF EN 480-1 mezclando arena estandarizada (0/4), cemento (CEM I 52,5N Vicat), grava 4/11 y 11/22, agua y un agente antiespumante en un mezclador junto con el copolímero según la invención. De manera similar, se prepara una formulación de hormigón comparativa que no incluye un copolímero. Las proporciones de cada uno de los componentes de las formulaciones hidráulicas preparadas se muestran en la tabla 2.

La relación en peso agua / cemento se ajusta para mantener una trabajabilidad inicial similar a la de la formulación comparativa de hormigón.

Las formulaciones hidráulicas tienen un aspecto homogéneo, sin segregación de los constituyentes.

La fluidez inicial (trabajabilidad en T0) y la reducción de agua de las formulaciones hidráulicas preparadas se muestran en la Tabla 2.

La fluidez inicial (o trabajabilidad en T0) se consigue a temperatura ambiente, mediante un cono sin fondo, troncocónico, fabricado en acero galvanizado, denominado cono de Abrams, según norma EN 12350-2. Este cono tiene las siguientes características:

- diámetro superior: 100 ± 2 mm,
- diámetro inferior: 200 ± 2 mm y
- altura: 300 ± 2 mm.

El cono se coloca sobre una placa horizontal humedecida y luego se llena con una cantidad determinada de cada una de las formulaciones. El relleno dura 2 minutos. El contenido del cono se compacta mediante una varilla de metal.

Tan pronto como se termina el llenado, el cono se levanta verticalmente, lo que conduce al colapso de su contenido en la placa. Las formulaciones de hormigón se pueden clasificar según su trabajabilidad según la norma EN 206-1.

La reducción de agua se mide según la norma ADJUVANT NF EN 934-2. Los resultados obtenidos para las distintas formulaciones hidráulicas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Formulación	FC	Según la invención	
		F1-4	F1-1
Arena (kg)	32,6	32,6	32,6
Grava 4/11 (kg)	12,4	12,4	12,4
Grava 11/22 (kg)	29,1	29,1	29,1
Cemento	12	12	12
Copolímero (% peso seco / peso seco de cemento)	/	P1 (0,21)	P2 (0,23)
Antiespumante (% / adyuvante)	/	0,5	0,5
Agua (g)	7 706	5 778	5 778
Relación en peso agua / cemento	0,64	0,48	0,48
Trabajabilidad T0	220	220	225
Reducción de agua (%)	0	25	25

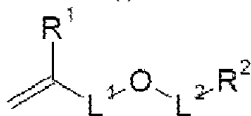
El uso de los copolímeros según la invención permite reducir la cantidad de agua en un 25% en la formulación hidráulica, manteniendo una fluidez inicial (trabajabilidad) similar a la de la formulación hidráulica comparativa.

- 5 Por lo tanto, los copolímeros según la invención pueden calificarse como agentes altamente reductores de agua según la norma estándar ADJUVANT NF EN 934-2. De hecho, permiten una reducción de agua en el hormigón mezclado de al menos un 12% en comparación con el hormigón de [de la prueba de] control.

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa que comprende al menos un copolímero, cuyo índice de polimolecularidad PI es menor de 3, determinado mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaño (CES), obtenido mediante al menos una reacción de polimerización por radicales en agua y a una temperatura que varía de 10 a 90 °C:

- (a) de al menos un monómero aniónico que comprende al menos una insaturación olefínica polimerizable y al menos un grupo ácido carboxílico y
 (b) de al menos un monómero de la fórmula (I):



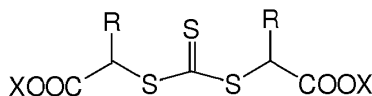
(I)

en la que:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan independientemente H o CH₃,
- L¹ independientemente representa un grupo seleccionado entre CH₂, CH₂-CH₂ y O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂,
- L² independientemente representa un grupo seleccionado entre (CH₂-CH₂O)_x, (CH₂CH(CH₃)O)_y, (CH(CH₃)CH₂O)_z y combinaciones de los mismos y
- x, y, y z, idénticos o diferentes, representan independientemente un número entero o decimal comprendido entre 0 y 150 y la suma de x+y+z está comprendida entre 10 y 150,

en la presencia:

- (i) del 0,05 al 5% en peso, con respecto a la cantidad de monómeros, de al menos un compuesto de la fórmula (II):



(II)

en la que:

- X representa independientemente H, Na o K y
- R representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₅ y
- (ii) de al menos un compuesto generador de radicales seleccionado entre peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de metal alcalino y mezclas o asociaciones de los mismos con bisulfito de amonio, con bisulfito de metal alcalino o con un ión seleccionado entre Fe^{II}, Fe^{III}, Cu^I, Cu^{II}.

2. Composición según la reivindicación 1, que no comprende homopolímero de monómero (a).

3. Composición según una de las reivindicaciones 1 y 2, en donde la reacción de polimerización usa:

- del 1 al 25% en peso de monómero (a) y
- del 75 al 99% en peso de monómero (b).

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero comprende:

- del 1 al 25% en peso de monómero (a) y
- del 75 al 99% en peso de monómero (b) o

que comprende menos de 2000 ppm en peso o menos de 1500 ppm en peso, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso o menos de 500 ppm en peso, en particular menos de 200 ppm en peso o menos de 100 ppm en peso, de monómero residual (a) con respecto a la cantidad de peso en seco de copolímero.

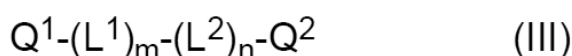
5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el monómero (a) utilizado se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, una sal de ácido acrílico, una sal de ácido metacrílico, una sal de ácido itacónico, una sal de ácido maleico y mezclas de las mismas.

6. La composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que

- x es estrictamente mayor que y+z o en donde
- la reacción de polimerización por radicales en agua se usa a una temperatura que varía de 30 a 85 °C, preferiblemente de 40 a 75 °C o de 50 a 70 °C, o a una temperatura que varía de 35 a 85 °C, de 40 a 85 °C, de 45 a 85 °C, de 50 a 85 °C, de 60 a 85 °C o de 35 a 70 °C, de 40 a 70 °C, de 45 a 70 °C, de 50 a 70 °C, de 60 a 70 °C.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la reacción de polimerización también usa otro monómero aniónico, preferiblemente un monómero seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y mezclas de los mismos o en donde la reacción de polimerización también usa al menos un otro monómero (c) seleccionado entre:

- otro monómero aniónico, preferiblemente seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, sus sales y mezclas de los mismos,
- un monómero no iónico que comprende al menos una insaturación olefínica polimerizable, preferiblemente al menos una insaturación etilénica polimerizable y en particular un grupo vinilo polimerizable, más preferiblemente un monómero no iónico seleccionado entre los ésteres de un ácido que comprende al menos un grupo ácido monocarboxílico, en particular un éster de un ácido seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos, por ejemplo acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, estireno, caprolactama de vinilo, acrilato de alquilo, en particular acrilato de alquilo C₁-C₁₀, preferentemente acrilato de alquilo C₁-C₄, más preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de alquilo, en particular metacrilato de alquilo C₁-C₁₀, preferentemente metacrilato de alquilo C₁-C₄, más preferentemente metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de arilo, preferiblemente acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de arilo, preferiblemente metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenoxietilo, un compuesto de la fórmula (III):

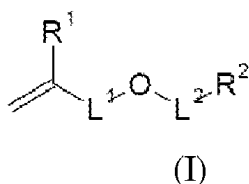


en la que:

- Q1 representa un grupo acrilato polimerizable o un grupo metacrilato polimerizable,
- Q2 representa un grupo H o un grupo CH₃,
- L¹ y L², idénticos o diferentes, representan independientemente un grupo etileno-oxi o un grupo propileno-oxi y
- m y n, idénticos o diferentes, de los cuales al menos uno es diferente a 0, representan un número menor o igual a 150 y su suma m+n es menor que 150 y
- ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, una sal del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-(metacriloiloxi) etanosulfónico, una sal de ácido 2-(metacriloiloxi) etanosulfónico, metalil sulfonato de sodio, sulfonato de estireno y mezclas de los mismos.

8. Copolímero cuyo índice de polimolecularidad PI es menor de 3, determinado mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaño (CES), obtenido por al menos una reacción de polimerización por radicales en agua y a una temperatura que varía de 10 a 90 °C:

- (a) de al menos un monómero aniónico que comprende al menos una insaturación olefínica polimerizable y al menos un grupo ácido carboxílico y
- (b) de al menos un monómero de la fórmula (I):



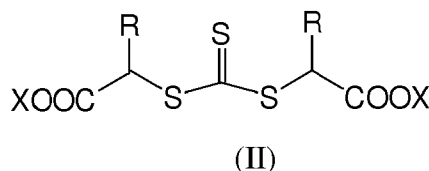
en la que:

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan independientemente H o CH₃,
- L¹ independientemente representa un grupo seleccionado entre CH₂, CH₂-CH₂ y O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂,

- L² independientemente representa un grupo seleccionado entre (CH₂-CH₂O)_x, (CH₂CH(CH₃)O)_y, (CH(CH₃)CH₂O)_z y combinaciones de los mismos y
- x, y, y z, idénticos o diferentes, representan independientemente un número entero o decimal comprendido entre 0 y 150, preferiblemente x es estrictamente mayor que y+z y la suma de x+y+z está comprendida entre 10 y 150,

en la presencia:

- (i) del 0,05 al 5% en peso, con respecto a la cantidad de monómeros, de al menos un compuesto de la fórmula (II):



en la que:

- X representa independientemente H, Na o K y
- R representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₅ y
- (ii) al menos un compuesto generador de radicales seleccionado entre peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, un persulfato de metal alcalino y mezclas o asociaciones de los mismos con bisulfito de amonio, con un bisulfito de metal alcalino o con un ión seleccionado entre Fe^{II}, Fe^{III}, Cu^I, Cu^{II}.

9. El copolímero según la reivindicación 8, que comprende:

- del 1 al 25% en peso de monómero (a) y
- del 75 al 99% en peso de monómero (b).

10. Formulación que comprende:

- al menos una composición acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7 o al menos un copolímero según una de las reivindicaciones 8 y 9,
- al menos un aglutinante hidráulico, opcionalmente
- agua, opcionalmente
- al menos un agregado, opcionalmente
- al menos un adyuvante.

11. La formulación según la reivindicación 10, que comprende:

- de 0,01 a 5% de peso en seco de copolímero, respectivamente en forma de al menos una composición acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7 o de al menos un copolímero según una de las reivindicaciones 8 y 9 per se, y
- del 95 al 99,9% de peso en seco de al menos un aglutinante hidráulico.

12. Formulación según una de las reivindicaciones 10 y 11, que comprende agua en una cantidad en peso, con respecto a la cantidad en peso del aglutinante hidráulico, de menos de 0,7, menos de 0,65 o menos de 0,6, preferiblemente menos de 0,5 o menos de 0,4, o incluso menos de 0,3 o menos de 0,2, o incluso en el intervalo de 0,2 a 0,65 ó de 0,2 a 0,6 ó de 0,2 a 0,5 ó de 0,3 a 0,65 ó de 0,3 a 0,6 ó de 0,3 a 0,5.

13. Procedimiento para cambiar la reología de una formulación hidráulica, que comprende la adición de al menos una composición acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7 o de al menos un copolímero según una de las reivindicaciones 8 y 9 en la formulación hidráulica.

14. Procedimiento para controlar la trabajabilidad de una formulación hidráulica, que comprende la adición de al menos una composición acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7 o de al menos un copolímero según una de las reivindicaciones 8 y 9 en una formulación hidráulica, preferiblemente la trabajabilidad de la formulación hidráulica se mantiene constante durante al menos 1 hora, preferiblemente durante al menos 2 horas, más preferiblemente durante al menos 3 horas, incluso más preferiblemente durante al menos 3,5 horas o al menos 4 horas.

15. Procedimiento para reducir el tiempo de fraguado de una formulación hidráulica que comprende la adición de al menos una composición acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7 o de al menos un copolímero según una de las reivindicaciones 8 y 9 en una formulación hidráulica.