

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 976**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 81/02</b>	(2006.01) <b>C04B 14/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 33/02</b>	(2006.01) <b>C04B 18/08</b>	(2006.01)
<b>C08L 71/02</b>	(2006.01) <b>C04B 18/14</b>	(2006.01)
<b>C08F 8/14</b>	(2006.01) <b>C04B 103/00</b>	(2006.01)
<b>C08F 8/32</b>	(2006.01) <b>C04B 103/40</b>	(2006.01)
<b>C08F 20/06</b>	(2006.01)	
<b>C08L 87/00</b>	(2006.01)	
<b>C04B 24/26</b>	(2006.01)	
<b>C04B 40/06</b>	(2006.01)	
<b>C04B 28/02</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2017 PCT/EP2017/054860**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.09.2017 WO17157677**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2017 E 17710153 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3430074**

54 Título: **Mezclas de polímeros que contienen al menos dos polímeros de tipo peine diferentes**

30 Prioridad:

**15.03.2016 EP 16160520**

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

**10.03.2021**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)  
Zugerstrasse 50  
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**ROMBOLA, OTTAVIO**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 810 976 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**

Mezclas de polímeros que contienen al menos dos polímeros de tipo peine diferentes

**5 Campo técnico**

La invención se refiere a un procedimiento para preparar una mezcla de polímeros que contiene al menos dos polímeros de tipo peine diferentes, en donde los polímeros de tipo peine tienen cada uno una cadena principal de polímero que tiene cadenas laterales unidas mediante grupos éster y/o amida. La invención se refiere  
10 adicionalmente a una mezcla de polímeros obtenible con el procedimiento de la invención, a una composición aglutinante mineral y a un artículo conformado obtenible a partir de la misma. Otros aspectos se refieren a los usos de mezclas de polímeros en composiciones aglutinantes minerales.

**15 Técnica anterior**

Los dispersantes que actúan como superplastificantes o agentes reductores de agua son una mezcla importante para las composiciones aglutinantes del tipo empleado en la industria de la construcción de edificios, p. ej. hormigón, mortero, cementos, yesos y cal. El empleo de tales dispersantes es bien conocido. Tales superplastificantes o dispersantes son generalmente polímeros orgánicos que se mezclan con el agua de la mezcla o, en forma sólida,  
20 con las composiciones aglutinantes. Como consecuencia, la consistencia de la composición antes del fraguado se modifica ventajosamente. Más particularmente, el punto de fluencia y la viscosidad disminuyen, lo que mejora la trabajabilidad. La reducción del contenido de agua sirve para mejorar la resistencia de la composición aglutinante curada.

Los dispersantes empleados incluyen, entre otros, polímeros de tipo peine formados a partir de ácidos mono- y policarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados con cadenas laterales de polialquileno, conocidos como superplastificantes. Los compuestos de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 138 697 B1 (Sika AG)

Mientras que las composiciones aglutinantes que contienen polímeros de tipo peine de este tipo a menudo muestran la trabajabilidad deseada, esta última en algunos casos disminuirá de manera notablemente rápida, lo que reduce la ventana de tiempo de uso de la composición aglutinante. Sin embargo, hay muchas aplicaciones en las que son deseables o incluso necesarios períodos más largos de manejabilidad.

Si bien se han recomendado numerosos métodos y se han desarrollado mezclas y polímeros específicos para añadir a las composiciones aglutinantes en un intento de prolongar el tiempo de trabajabilidad y/o asentamiento, muchas de estas medidas son complicadas en la fabricación, tienen inconvenientes en el uso, son demasiado costosas o no son capaces de convencer con respecto al rendimiento superplastificante.

Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de dispersantes alternativos que no tengan las desventajas mencionadas anteriormente y que sean muy simples y económicos de producir.

**40 Compendio de la invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un dispersante que permita un tiempo de trabajabilidad muy largo para las composiciones aglutinantes a la vez que proporcione un buen rendimiento de superplastificación. El dispersante se debe desplegar en particular en composiciones aglutinantes minerales tales como, por ejemplo, composiciones de hormigón o mortero. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento muy simple y económico para preparar dispersantes de este tipo.

Los autores de la presente invención han encontrado que, sorprendentemente, estos objetos se logran mediante mezclas de polímeros que contienen al menos dos polímeros de tipo peine diferentes y se obtienen mediante el procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1 de la presente invención. En consecuencia, el núcleo de la invención es la reacción de polímeros análogos de al menos dos polímeros de base químicamente diferente que llevan grupos ácido con al menos un compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo y/o con al menos un compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino para obtener una mezcla de polímeros que contenga al menos dos polímeros de tipo peine diferentes.

Las mezclas de polímeros de la presente invención, cuando se emplean en composiciones aglutinantes minerales, logran una reducción de agua comparable a la de los polímeros de tipo peine convencionales y, al mismo tiempo, un tiempo de trabajabilidad o asentamiento considerablemente prolongado/mejorado. Esto es sorprendente porque las mezclas de polímeros de tipo peine comparables preparadas, contrariamente a la presente invención, individualmente/por separado y solamente mezclados entre sí posteriormente tienen un rendimiento significativamente peor, en particular con respecto al tiempo de asentamiento, que las mezclas de polímeros obtenidas según la presente invención.

Otras reivindicaciones independientes se refieren a otros aspectos de la invención. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones particularmente preferidas de la invención.

### Formas de llevar a cabo la invención

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una mezcla de polímeros que contiene al menos dos polímeros de tipo peine diferentes, en donde los polímeros de tipo peine tienen cada uno una cadena principal de polímero que tiene cadenas laterales unidas mediante grupos éster y/o amida, cuyo procedimiento que comprende las etapas de:

- a) proporcionar y/o preparar una mezcla de reacción que contiene al menos un primer polímero base que tiene grupos ácido y un segundo polímero base que tiene grupos ácido, en donde los dos polímeros base difieren químicamente;
- b) esterificar y/o amidar conjuntamente los dos polímeros base con al menos un compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo y/o con al menos un compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino para obtener al menos dos polímeros de tipo peine diferentes.

El término "polímero de tipo peine" en la presente memoria designa un polímero que comprende un polímero base (también conocido como "esqueleto", "esqueleto polimérico" o "cadena principal") al que se unen una multiplicidad de cadenas laterales mediante enlaces covalentes, por lo que en general la estructura molecular se asemeja a un peine. Los polímeros de tipo peine de la presente invención tienen cadenas laterales ancladas al polímero base por medio de grupos éster y/o amida. Sin embargo, opcionalmente, además de estas cadenas laterales, puede haber adicionalmente cadenas laterales adicionales, unidas al polímero base a través de otros grupos.

El término "grupos ácido" se refiere particularmente a grupos funcionales que están en forma aniónica o cargada negativamente a  $\text{pH} > 10$ , en particular a  $\text{pH} > 12$ . Son grupos donadores de protones en particular. Es particularmente preferible que los grupos ácido sean grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Los grupos ácido carboxílico son particularmente preferibles. Los grupos ácido también pueden estar presentes en forma de aniones en forma desprotonada o en forma de sal con un contraión y/o catión.

En principio, se pueden unir diferentes grupos ácido al mismo polímero base al mismo tiempo. Típicamente, sin embargo, un polímero base lleva una única variedad de grupos ácido.

El procedimiento de la presente invención se basa, en principio, en la denominada "preparación de polímeros análogos" de polímeros de tipo peine en el sentido de que un polímero base que comprende grupos funcionales, p. ej. grupos ácido, se hace reaccionar con compuestos de cadena lateral reactiva unilateralmente para formar un polímero con estructura de peine. Sin embargo, a diferencia de los métodos de preparación existentes, la invención despliega al menos dos polímeros base químicamente diferentes al mismo tiempo. Esto hace que la reacción de polímeros análogos produzca al menos dos polímeros de tipo peine diferentes, que difieren con respecto al esqueleto del polímero o al polímero base. Por el contrario, las cadenas laterales de los al menos dos polímeros de tipo peine diferentes pueden ser al menos parcial o totalmente idénticas.

El compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo y/o el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino están rematados en el extremo opuesto en particular. Más particularmente, aparte del grupo hidroxilo o el grupo amino, el compuesto de cadena lateral terminado en hidroxilo y/o el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino no tienen más grupos funcionales capaces de reaccionar en la reacción de esterificación y/o amidación. En otras palabras, el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo y/o el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino son compuestos reactivos unilateralmente en particular. Esto detiene las reacciones de entrecruzamiento que tienen lugar entre los dos polímeros base.

El primer polímero base y/o el segundo polímero base se seleccionan más particularmente entre ácidos policarboxílicos, ácidos polifosfóricos, ácidos polifosfónicos y/o ácidos polisulfónicos. Los ácidos citados pueden estar presentes en forma neutra y/o como sales. En el caso de las sales, los grupos ácido de los ácidos están en un estado parcial y/o totalmente desprotonado.

Es particularmente preferible que el primer y segundo polímeros base se seleccionen cada uno entre los ácidos policarboxílicos. La preferencia específica aquí es para los ácidos policarboxílicos formados a partir de ácidos monocarboxílicos insaturados, por ejemplo ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Los polímeros base de este tipo se encuentran fácilmente disponibles en el mercado y permiten una forma relativamente simple de gestión de la reacción en preparación. Además, el procedimiento de la presente invención proporciona de ese modo mezclas ventajosas de polímeros que tienen efectos dispersantes sostenidos en aglutinantes minerales. Sin embargo, las aplicaciones específicas también pueden emplear adecuadamente otros polímeros base, por ejemplo, ácidos policarboxílicos formados a partir de ácidos dicarboxílicos insaturados, p. ej. ácido maleico o anhídrido maleico.

## ES 2 810 976 T3

En una realización particularmente preferida, el primer y segundo polímeros base se seleccionan cada uno entre ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico y/o copolímeros formados a partir de ácido acrílico y ácido metacrílico.

5 En una realización especialmente ventajosa, el primer polímero base está en forma de ácido poliacrílico mientras que el segundo polímero base está en forma de ácido polimetacrílico.

10 El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) del primer polímero base y del segundo polímero base está en particular en cada caso en el intervalo de 500-20.000 g/mol, en particular 500-10.000 g/mol, más preferiblemente 3000-5000 g/mol. Esto proporciona efectos dispersantes particularmente buenos en aglutinantes minerales.

15 El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) en la presente memoria se determinan por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando polietilenglicol (PEG) como patrón. Esta técnica es conocida por se por los expertos en la técnica.

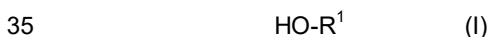
20 Los polímeros base descritos anteriormente están disponibles comercialmente de varios proveedores. Además, los polímeros base mencionados se pueden obtener de manera convencional a partir de los monómeros correspondientes, por ejemplo, ácido acrílico y/o ácido metacrílico, en presencia de iniciadores de radicales libres y/o agentes de transferencia de cadena, mediante polimerización por adición con crecimiento de la cadena.

25 Una razón molar del primer polímero base con respecto al segundo polímero base en la etapa a) se encuentra, en particular, en el intervalo de 90:10-10:90, en particular 75:25-25:75, preferiblemente 60:40-40:60. Se ha encontrado que las razones molares de 50:50 son particularmente adecuadas aquí.

30 El rendimiento de dispersión en las composiciones aglutinantes se puede alinear con precisión con los requisitos seleccionados variando la razón molar de los polímeros base.

35 El compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo, si se utiliza, es particularmente un compuesto monohidroxilado o un compuesto que tiene un grupo hidroxilo libre. De manera similar, si se utiliza, el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino es un compuesto monoamínico o un compuesto que tiene un grupo amino libre. El grupo amino es preferiblemente un grupo amino primario o un grupo amino secundario, en particular un grupo amino primario.

En particular, el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo es un compuesto de fórmula (I)



El compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino es ventajosamente un compuesto de fórmula (II)



45 En estas fórmulas,  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno independientemente un grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo alquilarilo  $C_1$  a  $C_{20}$  o un grupo de fórmula  $-\text{[AO]}_n\text{-R}^a$ , donde A = alquilenos  $C_2$  a  $C_4$ ,  $R^a$  es un grupo alquilo, grupo cicloalquilo o grupo alquilarilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , y  $n = 2-300$ .

$n$  es ventajosamente = 5-150, preferiblemente 10-100, más preferiblemente 15-75 o 20-60. En una realización particular,  $n$  es = 5-25 o 7-15.

50 En una realización preferida, el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo comprende un  $\alpha$ -alcoxi- $\omega$ -hidroxi-polioxialquilenos y/o el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino comprende un  $\alpha$ -alcoxi- $\omega$ -amino-polioxialquilenos. Lo más preferiblemente, el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino comprende un copolímero de  $\alpha$ -alcoxi- $\omega$ -amino-oxietileno-oxipropileno.

55 El peso molecular promedio de peso ( $M_w$ ) de los compuestos de la cadena lateral es en particular en cada caso 100-10.000 g/mol, en particular 200-7000 g/mol, específicamente 350-5000 g/mol, especialmente 400-3000 g/mol o 500-2000 g/mol.

60 En una realización muy particularmente preferida, el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo comprende un compuesto de fórmula  $\text{HO-[AO]}_n\text{-R}^a$  y/o el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino comprende un compuesto de fórmula  $\text{H}_2\text{N-[AO]}_n\text{-R}^a$ , donde A,  $R^a$  y  $n$  se definen cada uno como anteriormente.

En una realización preferida de la invención, del número total de todas las unidades  $[\text{AO}]_n$  unidades en los compuestos de cadena lateral, las unidades de óxido de etileno comprenden una proporción de al menos 30% en moles, preferiblemente 50-100% en moles, en particular 80-100% en moles o 90-100% en moles. En una realización

particular, las unidades de óxido de alquileo presentes en las cadenas laterales están todas exclusivamente en forma de unidades de óxido de etileno.

5 En los compuestos de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo que se ajustan a la fórmula HO- [AO]<sub>n</sub>-R<sup>a</sup>, el sustituyente A es particularmente un alquileo C<sub>2</sub>.

En el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino de fórmula H<sub>2</sub>N-[AO]<sub>n</sub>-R<sup>a</sup>, el sustituyente A es preferiblemente una mezcla de alquileo C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>.

10 Los compuestos de cadena lateral utilizados en la etapa b) están disponibles comercialmente de varios proveedores (p. ej., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Suiza; Huntsman, Suiza).

15 El experto en la técnica sabe que una reacción de esterificación es una reacción de equilibrio que depende de la concentración de los reactivos y el pH. Por lo tanto, la cantidad de los materiales de partida utilizados y el pH se establecen entre sí de manera tal que se produce una reacción eficiente.

20 El pH de la mezcla de reacción en la reacción de la etapa b) está preferiblemente en un intervalo ligeramente ácido, en particular entre 3 y 6 o entre 3 y 5,5. Preferiblemente, el pH en la reacción de la etapa b) es superior a 3, en particular superior a 3,5.

Preferiblemente, se añaden una base y/o un ácido antes y/o durante las etapas a) y/o b), en particular como catalizador o para establecer el pH.

25 Una base ventajosa se puede seleccionar entre carboxilatos metálicos, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos, tiocianatos y fosfitos. En una realización preferida de la invención, el metal de la base es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, en particular sodio o potasio. En una realización preferida de la invención, el carboxilato es un carbonato, formiato, acetato, propionato, citrato, adipato, maleato o tartrato. El carboxilato es preferiblemente un carboxilato de sodio o un carboxilato de potasio, en particular un acetato o formiato. Es preferible el uso de sales de potasio.

30 La base se puede utilizar para neutralizar y/o desprotonar al menos parcialmente los grupos ácido de los polímeros base en la mezcla de reacción. El grado de neutralización y/o la proporción de grupos ácido desprotonada de los polímeros base en la mezcla de reacción de la etapa a) está preferiblemente entre 2% y 50%, preferiblemente entre 4% y 30%, más preferiblemente entre 5% y 20% o entre 5% y 15%, basándose en todos los grupos ácido presentes en los polímeros base.

35 Los ácidos adecuados eficaces como catalizadores en la etapa b) preferiblemente tienen un valor de pK<sub>a</sub> inferior a 3, en particular inferior a 1. Los ácidos preferidos son, por ejemplo, ácido sulfúrico y/o ácido p-toluenosulfónico.

40 La reacción en la etapa b) también depende del contenido de agua de la mezcla de reacción. En general, un bajo contenido de agua promueve la reacción. Cuando el contenido de agua de la mezcla de reacción es demasiado alto, por ejemplo, debido a que los materiales de partida se proporcionan en forma de soluciones o dispersiones acuosas, se debe eliminar parte del agua antes de realizar la reacción. El contenido de agua se reduce preferiblemente mediante calentamiento en las etapas a) y/o b), y el agua destilada se elimina.

45 La esterificación y/o amidación en la etapa b) se llevan a cabo en particular a una temperatura de al menos 80°C, preferiblemente al menos 100°C, más preferiblemente entre 120-200°C, lo más preferiblemente entre 160-180°C. La temperatura preferida es 175°C, por ejemplo. Las temperaturas superiores a 100°C son preferibles en la etapa b) en particular, ya que esto permite una eliminación eficaz del agua.

50 La cantidad del compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo utilizado y/o del compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino utilizado se establece de tal manera que se obtenga el grado deseado de esterificación y/o amidación del polímero base.

55 En una realización particularmente preferida, la etapa b) comprende poner en práctica al menos una reacción de esterificación con un compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo. Esto proporciona una mezcla de polímeros que comprende polímeros de tipo peine que tienen cadenas laterales unidas mediante grupos éster.

60 En particular, una proporción del compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo, basada en el número total de todos los compuestos de cadena lateral utilizados en la etapa b), es 50-100% en moles, en particular 75-100% en moles, preferiblemente 95-100 % en moles o 99-100% en moles. Esto proporciona polímeros de tipo peine que tienen una proporción significativa de cadenas laterales unidas mediante grupos éster. Esto ha resultado ventajoso en la presente memoria para obtener un efecto superplastificante altamente sostenido en

composiciones aglutinantes.

La conversión de los compuestos de cadena lateral y/o el progreso de la reacción de esterificación y/o amidación en la etapa b) se pueden controlar de manera convencional, por ejemplo por medio de cromatografía líquida, en particular cromatografía líquida de alta resolución (HPLC; UPLC).

En particular, la etapa de esterificación y/o amidación se continúa hasta que una razón de grupos de ácido libre en los polímeros base con respecto al número de cadenas laterales unidas en los polímeros de tipo peine formados está en el intervalo de 0,5-12, preferiblemente 1-12, más preferiblemente 1,5-5 o 2-4.

La reacción de esterificación y/o amidación se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto adicional capaz de reaccionar con los grupos ácido de los polímeros base. Los ejemplos de otro compuesto son aminas o alcoholes adicionales, por ejemplo, un alcohol alquílico C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o una mono- o di-amina adicional, preferiblemente una monoamina. También se pueden emplear dos o más compuestos adicionales diferentes.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una mezcla de polímeros que contiene al menos dos polímeros de tipo peine diferentes que se pueden obtener mediante un procedimiento descrito anteriormente.

Un tercer aspecto se refiere a una composición aglutinante que contiene un aglutinante mineral así como a una mezcla de polímeros obtenible mediante un procedimiento descrito anteriormente. La composición aglutinante es, en particular, una composición de mortero, una composición de hormigón o una composición cementosa.

La expresión "aglutinante mineral" debe entenderse como un aglutinante que reacciona con el agua en una reacción de hidratación para formar hidratos sólidos o fases de hidrato. Esto puede ser, por ejemplo, un aglutinante hidráulico (p. ej., cemento o cal hidráulica), un aglutinante hidráulico latente (p. ej., escoria), un aglutinante puzolánico (p. ej., ceniza volante) o un aglutinante no hidráulico (yeso o cal blanca). Un "aglutinante cementoso" en la presente memoria es un aglutinante o composición aglutinante que comprende al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso, más preferiblemente al menos 35% en peso y aún más preferiblemente al menos 65% en peso de clínker de cemento. El clínker de cemento es preferiblemente un clínker de cemento Portland. Se debe entender en el presente contexto que el clínker de cemento significa en particular de clínker de cemento molido.

En particular, el aglutinante mineral o la composición aglutinante contienen un aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Un cemento que tiene un contenido de clínker de cemento de  $\geq 35\%$  en peso es particularmente preferible. El cemento es más particularmente del tipo CEM I, CEM II y/o CEM IIIA (según la norma EN 197-1). La proporción de aglutinante mineral total que es atribuible al aglutinante hidráulico es preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 20% en peso, aún más preferiblemente al menos 35% en peso y aún más preferiblemente al menos 65% en peso. En una realización ventajosa adicional, el aglutinante mineral comprende  $\geq 95\%$  en peso de aglutinante hidráulico, en particular clínker de cemento.

Sin embargo, también puede resultar ventajoso que el aglutinante o composición aglutinante contengan o consistan en otros aglutinantes. Estos son, en particular, aglutinantes hidráulicamente latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Los ejemplos de aglutinantes hidráulicos y/o puzolánicos latentes adecuados incluyen escoria, ceniza volante y/o polvo de sílice. La composición aglutinante puede contener de manera similar materias inertes tales como, por ejemplo, piedra caliza, harinas de cuarzo y/o pigmentos. En una realización ventajosa, el aglutinante mineral contiene 5-95% en peso, preferiblemente 5-65% en peso y más preferiblemente 15-35% en peso de aglutinantes hidráulicos y/o puzolánicos latentes. La escoria y/o la ceniza volante son aglutinantes hidráulicos y/o puzolánicos latentes ventajosos.

En una realización particularmente preferida, el aglutinante mineral contiene un aglutinante hidráulico, en particular cemento o clínker de cemento, y un aglutinante hidráulico y/o puzolánico latente, preferiblemente escoria y/o ceniza volante. La proporción del aglutinante hidráulico y/o puzolánico latente es más preferiblemente de 5-65% en peso, más preferiblemente de 15-35% en peso, mientras que el aglutinante hidráulico comprende al menos 35% en peso, específicamente al menos 65% en peso.

El aglutinante mineral es preferiblemente un aglutinante hidráulico, en particular cemento, preferiblemente cemento Portland.

En una realización preferida adicional, la composición aglutinante contiene adicionalmente agregados sólidos, en particular grava, arena y/o roca clasificada por granulometría. Las composiciones correspondientes se pueden emplear como mezclas de mortero o mezclas de hormigón, por ejemplo.

En particular, la composición aglutinante contiene adicionalmente agua, preferiblemente a una razón en peso de agua con respecto a aglutinante mineral en el intervalo de 0,25-0,8, en particular 0,3-0,6, preferiblemente 0,35-0,5. Las composiciones aglutinantes de este tipo se pueden utilizar directamente como mezclas de mortero o mezclas de

hormigón.

5 Como proporción de la composición aglutinante, la mezcla de polímeros comprende en particular una fracción de 0,001-10% en peso, en particular 0,01-5% en peso, especialmente 0,1-1% en peso, basándose en el aglutinante mineral más los polímeros de tipo peine en la mezcla de polímeros.

La mezcla de polímeros se emplea preferiblemente en forma de una composición líquida, en particular como una solución acuosa.

10 Sin embargo, la mezcla de polímeros de la invención también se puede emplear en estado sólido, por ejemplo, en escamas, polvo, astillas, pélets, gránulos o láminas. Los aditivos sólidos de este tipo son fácilmente transportables y almacenables. La mezcla de polímeros en estado sólido puede ser una parte constitutiva de una denominada mezcla seca, por ejemplo, de una composición de cemento, que se puede almacenar durante un período prolongado y generalmente se empaqueta en bolsas o se almacena en silos y se utiliza de esa forma. Tal mezcla seca se puede utilizar incluso después de un almacenamiento prolongado y fluye libremente.

15 La mezcla de polímeros de la presente invención se puede añadir a una composición aglutinante al mismo tiempo que, poco antes y/o poco después que el agua. Se ha encontrado que la adición en forma de una solución o dispersión acuosa, en particular como agua de la mezcla o como parte del agua de la mezcla, es particularmente adecuada aquí. La solución acuosa se prepara más particularmente mezclando posteriormente con agua. Sin embargo, la mezcla de polímeros de la presente invención también se puede añadir a una composición aglutinante antes o durante su operación de molienda, por ejemplo, de clínker de cemento a cemento.

20 La mezcla de polímeros de la presente invención se emplea preferiblemente como dispersante, en particular como dispersante superplastificante y/o reductor de agua. Específicamente, la mezcla de polímeros se emplea para mejorar la trabajabilidad y/o la fluidez de las composiciones aglutinantes preparadas con las mismas, y también para mejorar la estabilidad de los productos curados. En particular, la invención proporciona composiciones aglutinantes que tienen una trabajabilidad prolongada. Es decir, la composición aglutinante sigue siendo trabajable, después de la adición de agua y de la mezcla de polímeros, durante un período más largo que las composiciones aglutinantes comparables sin la mezcla de polímeros.

25 En particular, la mezcla de polímeros aumenta la capacidad de flujo de una composición aglutinante. Preferiblemente, el aditivo de la mezcla de polímeros aumenta el valor de flujo en al menos 5%, en particular más de 10%, aún más preferiblemente en más de 15% o más de 25%, todo en comparación con una composición idéntica sin la mezcla de polímeros. El valor de flujo en cuestión se puede determinar como se describe en los ejemplos de trabajo.

30 La mezcla de polímeros de la presente invención se puede emplear como dispersante o como parte constituyente de un dispersante combinada con componentes adicionales. Los componentes adicionales pueden ser otros superplastificantes, por ejemplo éteres policarboxilato (PCE), lignosulfonatos, productos condensados de naftaleno-formaldehído sulfonados o productos condensados de melamina-formaldehído sulfonados; o aceleradores, retardantes, reductores de la contracción, antiespumantes, formadores de vacío de aire o formadores de espuma. La proporción de la mezcla de polímeros se encuentra típicamente en el intervalo de 5 a 100% en peso, en particular en el intervalo de 20 a 100% en peso, basándose en el peso total del dispersante y de los polímeros de tipo peine en la mezcla de polímeros.

35 La invención también proporciona un artículo conformado que se puede obtener fraguando y curando una composición aglutinante de la presente invención después de la adición de agua. Para los fines de la presente invención, el término "artículo conformado" se debe entender como cualquier artículo sólido tridimensional que ha adquirido una forma, por ejemplo, elementos móviles de ingeniería civil, edificios y partes de un edificio, pisos y revestimientos.

40 Otros aspectos de la presente invención se refieren a diversos usos para una mezcla de polímeros como se describe anteriormente en relación con los aglutinantes minerales. Se ha encontrado que las mezclas de polímeros son particularmente adecuadas para los siguientes usos o propósitos:

- 45 • El uso de una mezcla de polímeros como agente de flujo y/o superplastificante para composiciones aglutinantes minerales o aglutinantes minerales, en particular para aglutinantes de fraguado hidráulico, preferiblemente aglutinantes cementosos, más preferiblemente para cemento Portland.
- 50 • El uso de una mezcla de polímeros en una composición que contiene un aglutinante mineral o en una composición de aglutinante mineral para prolongar el tiempo de trabajabilidad. Esto particularmente con aglutinantes de fraguado hidráulico, preferiblemente aglutinantes cementosos, en particular cemento Portland.
- 55 • El uso de una mezcla de polímeros en una composición que contiene un aglutinante mineral o en una

composición aglutinante mineral para mejorar la trabajabilidad. Esto particularmente con aglutinantes de fraguado hidráulico, preferiblemente aglutinantes cementosos, en particular cemento Portland.

- El uso de una mezcla de polímeros como ayudante de molienda para sólidos inorgánicos, en particular aglutinantes o cargas minerales. Se refieren aquí cemento, cal, escoria y/o yeso, por ejemplo.

5 Otras realizaciones ventajosas de la invención se harán evidentes a partir de los ejemplos de trabajo siguientes.

## Ejemplos de trabajo

### 10 **1. Métodos de medida.**

La conversión/progreso de la reacción de esterificación y/o amidación se midió utilizando UPLC (Cromatografía Líquida de Ultra Alta Resolución). En primer lugar, se establece una curva de calibración para el polímero y también para las cadenas laterales.

15 Específicamente se utilizó el siguiente aparato:

Instrumento:	Acquity UPLC con detector de dispersión de luz y UV (de Waters, EE.UU.)
Columna:	Acquity UPLC BEH300 C18 1,7 $\mu$ m 2,1 x 100 mm (de Waters)

### 2. Ejemplos de preparación

#### 20 **2.1 Mezcla polimérica M-1**

Un recipiente de reacción de 1500 ml equipado con un sistema agitador mecánico, sistema de control de temperatura, bomba de calentamiento y bomba de vacío se cargó inicialmente con 490 g de un ácido poliacrílico acuoso y también 615 g de un ácido polimetacrílico acuoso, cada uno con un peso molecular promedio de aproximadamente 5000 g/mol. A esto se le añadieron 12 g de ácido sulfúrico al 50% y 1250 g de metil polietilenglicol (MPEG 500,  $M_w = 500$  g/mol;  $\approx 11,3$  unidades de óxido de etileno por molécula) y 10 g de Jeffamin® M2070 (copolímero de  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-oxietileno-oxipropileno;  $M_w = 2000$  g/mol; de Huntsman). La mezcla de reacción se calentó a 175°C, mientras que el agua se eliminó por destilación. Después de agitar a 175°C durante 30 minutos, la reacción se llevó a cabo a una presión reducida de 80 mbar hasta que se alcanzó la conversión deseada, que tardó aproximadamente 2 horas. A continuación, se utilizó UPLC para medir el contenido de MPEG y polímero. De este modo se determinó un contenido de polímero de aproximadamente 95% y un contenido restante de MPEG de aproximadamente 5%. A continuación, la masa fundida se enfrió y se diluyó con agua hasta un contenido de sólidos de 40-50%.

#### 35 **2.2 Polímero de referencia RP-1**

Un recipiente de reacción de 1500 ml equipado con un sistema de agitador mecánico, sistema de control de temperatura, bomba de calentamiento y bomba de vacío se cargó inicialmente con 615 g de un ácido polimetacrílico acuoso con un peso molecular promedio de aproximadamente 5000 g/mol. A esto se le añadieron ácido sulfúrico y 625 g de metilpolietilenglicol (MPEG 500,  $M_w = 500$  g/mol;  $\approx 11,3$  unidades de óxido de etileno por molécula) y 5 g de Jeffamin® M2070. Posteriormente, se repitió el procedimiento para la mezcla de polímeros M-1. Después de aproximadamente 4,5 horas, se midieron el contenido de polímero y el contenido restante de MPEG como aproximadamente 95% y como aproximadamente 5% respectivamente. A continuación, la masa fundida se enfrió y se diluyó con agua hasta un contenido de sólidos de 40-50%.

#### 45 **2.3 Polímero de referencia RP-2**

Un recipiente de reacción de 1500 ml equipado con un sistema de agitador mecánico, sistema de control de temperatura, bomba de calentamiento y bomba de vacío se cargó inicialmente con 490 g de un ácido poliacrílico acuoso que tenía un peso molecular promedio de aproximadamente 5000 g/mol. A esto se le añadieron ácido sulfúrico y 625 g de metilpolietilenglicol (MPEG 500,  $M_w = 500$  g/mol;  $\approx 11,3$  unidades de óxido de etileno por molécula) y 5 g de Jeffamin® M2070. Posteriormente, se repitió el procedimiento para la mezcla de polímeros M-1. Después de aproximadamente 3 horas, se midieron el contenido de polímero y el contenido restante de MPEG como aproximadamente 95% y como aproximadamente 5% respectivamente. A continuación, la masa fundida se enfrió y se diluyó con agua hasta un contenido de sólidos de 40-50%.

#### 50 **2.4 Mezcla de referencia RM-1**

Se preparó una mezcla de referencia mezclando 50% en peso de polímero de referencia. **RP-1** con 50% en peso de polímero de referencia **RP-2**.

60



### 3. Pruebas de mortero

#### 3.1 Mezclas de mortero

5 Las mezclas de mortero utilizadas tienen las composiciones secas descritas en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Proporción
cemento (CEM I 42.5 N; Holcim AG, Suiza)	750 g
<b>relleno de piedra caliza</b>	141 g
<b>arena 0-1 mm</b>	738 g
<b>arena 1-4 mm</b>	1107 g
<b>arena 4-8 mm</b>	1154 g

10 Para mezclar los morteros, las arenas, la carga y el cemento se mezclaron en seco en un mezclador Hobart durante 1 minuto. El agua de mezcla (razón en peso de agua con respecto a cemento (w/c) = 0,40) con o sin mezcla previa con una mezcla de polímeros y/o un polímero (0,2% en peso basado en el contenido de cemento y el contenido de polímeros de tipo peine) se añadió en el plazo de 30 segundos y se mezcló durante otros 2,5 minutos. El tiempo total de mezclado en húmedo fue de 3 minutos en cada caso.

15

#### 3.2 Procedimiento de prueba

Para determinar el efecto de dispersión de las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención y de las muestras de referencia, se midió el valor de flujo (ABM) de morteros frescos en cada caso en varios momentos. El valor de flujo (ABM) se determinó según la norma EN 1015-3.

20

#### 3.3 Resultados

25 La Tabla 2 ofrece una descripción general de las pruebas de mortero realizadas (T1 - T4) y los resultados respectivos obtenidos. La Prueba R es una prueba en blanco realizada con fines comparativos, sin añadir ningún polímero.

Tabla 2: Resultados de pruebas de mortero

Núm.	Aditivo	ABM <sup>#</sup> [mm] después de la cantidad de minutos establecida							t <sup>+</sup> [h]
		0	30	60	90	120	150	210	
R	-	< 120	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	-
T1	M-1	206	215	205	194	187	170	152	2,0
T2	RP-1	190	181	170	160	158	151	-	4,5
T3	RP-2	217	215	210	176	149	-	-	3,0
T4	RM-1	205	204	200	175	163	155	-	7,5*

30

n.m. = no medible, puesto que es demasiado rígido

<sup>#</sup> = valor de flujo por EN 1015-3. El tiempo "0 min" corresponde a la primera medición en la mezcla de mortero según se mezcla

<sup>+</sup> = tiempo de preparación para el aditivo (véase la sección 2)

35

\* = suma total de tiempo necesario para preparar RP-1 y RP-2

40

Una comparación de las pruebas muestra que la mezcla de polímeros M-1, preparada según la invención con dos polímeros base diferentes y aplicada en la prueba T1, realiza un rendimiento de superplastificación claramente más duradero que los polímeros basados en un polímero base único (pruebas T2 y T3). Específicamente, los morteros frescos que comprenden las mezclas de polímeros M-1 de la invención son trabajables hasta 210 minutos después de la mezcla (valor de flujo > 150 mm). Los aditivos RP-1 y RP-2, que no están de acuerdo con la presente invención, solo permiten esto hasta un máximo de 150 minutos después de la mezcla (pruebas T2 y T3). A partir de ese momento, los morteros ya no son trabajables en la práctica.

45

También es notable que la mezcla de referencia RM-1, preparada por medio de la posterior mezcla de los aditivos

**RP-1** y **RP-2**, que no están de acuerdo con la presente invención, como se muestra mediante prueba **T4**, está a la altura de la mezcla polimérica **M-1** de la presente invención con respecto al mantenimiento del efecto superplastificante (prueba **T1**). Por otra parte, el procedimiento de la presente invención también es claramente superior en cuanto al tiempo de preparación.

5 Debe señalarse en resumen que las mezclas de polímeros obtenibles por el procedimiento de la presente invención representan dispersantes sorprendentemente eficaces que, en particular, muestran un alto efecto superplastificante y, lo que es más, lo mantienen durante un período comparativamente largo.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una mezcla de polímeros que contiene al menos dos polímeros de tipo peine diferentes, en la que los polímeros de tipo peine tienen cada uno una cadena principal de polímero que tiene cadenas laterales unidas mediante grupos éster y/o amida, cuyo procedimiento que comprende las etapas de:
- 5 a) proporcionar y/o preparar una mezcla de reacción que contiene al menos un primer polímero base que tiene grupos ácido y un segundo polímero base que tiene grupos ácido, en donde los dos polímeros base difieren químicamente;
- 10 b) esterificar y/o amidar conjuntamente los dos polímeros base con al menos un compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo y/o con al menos un compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino para obtener al menos dos polímeros de tipo peine diferentes.
2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, **caracterizado porque** cada uno de el primer y segundo polímeros base se seleccionan entre ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico y/o copolímeros formados a partir de ácido acrílico y ácido metacrílico.
3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, **caracterizado porque** el primer polímero base está en forma de ácido poliacrílico mientras que el segundo polímero base está en forma de ácido polimetacrílico.
- 20 4. Un procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) del primer polímero base y del segundo polímero base está, en cada caso, en el intervalo de 500-20 000 g/mol, en particular 500-10 000 g/mol, más preferiblemente 3000-5000 g/mol y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando polietilenglicol (PEG) como patrón.
- 25 5. Un procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1-4, **caracterizado porque** una razón molar del primer polímero base con respecto al segundo polímero base en la etapa a) está en el intervalo de 90:10-10:90, en particular 75:25-25:75, preferiblemente 60:40-40:60.
- 30 6. Un procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo comprende un  $\alpha$ -alcoxi- $\omega$ -hidroxi-polioxilalquileo y/o **porque** el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino comprende un  $\alpha$ -alcoxi- $\omega$ -amino-polioxilalquileo.
- 35 7. Un procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1-6, **caracterizado porque** el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo es un compuesto de fórmula (I)
- $$\text{HO-R}^1 \quad (\text{I})$$
- 40 y/o **porque** el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino es un compuesto de fórmula (II)
- $$\text{H}_2\text{N-R}^2 \quad (\text{II})$$
- 45 donde  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno independientemente un grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo alquilarilo  $C_1$  a  $C_{20}$  o un grupo de fórmula  $-[\text{AO}]_n\text{-R}^a$ , donde A = alquileo  $C_2$  a  $C_4$ ,  $R^a$  es un grupo alquilo, grupo cicloalquilo o grupo alquilarilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , y  $n = 2-300$ .
- 50 8. Un procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en hidroxilo comprende un compuesto de fórmula  $\text{HO-}[\text{AO}]_n\text{-R}^a$  y/o el compuesto de cadena lateral terminada unilateralmente en amino comprende un compuesto de fórmula  $\text{H}_2\text{N-}[\text{AO}]_n\text{-R}^a$ , donde A = alquileo  $C_2$  a  $C_4$ ,  $R^a$  es un grupo alquilo, grupo cicloalquilo o grupo alquilarilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , y  $n = 2-300$ .
- 55 9. Un procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1-8, **caracterizado porque** la etapa de esterificación y/o amidación continúa hasta que la razón de grupos de ácido libres de los polímeros base con respecto al número de cadenas laterales unidas en los polímeros de tipo peine está en el intervalo de 0,5-12, preferiblemente 1-12, más preferiblemente 1,5-5 o 2-4.
- 60 10. Un procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** se añaden/se añade una base y/o un ácido antes y/o durante las etapas a) y/o b), en particular como catalizador, y **porque** la esterificación y/o amidación en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de al menos  $80^\circ\text{C}$ , preferiblemente al menos  $100^\circ\text{C}$ , más preferiblemente entre  $120-200^\circ\text{C}$ , lo más preferiblemente entre  $160-180^\circ\text{C}$ .
11. Una mezcla de polímeros obtenible por un procedimiento de acuerdo con al menos una de las Reivindicaciones

1 a 10.

12. Una composición aglutinante que contiene un aglutinante mineral así como una mezcla polimérica según la Reivindicación 11.

5 13. Un artículo conformado que se puede obtener curando una composición aglutinante según la Reivindicación 12 después de la adición de agua.

10 14. El uso de una mezcla de polímeros según la Reivindicación 11, como dispersante para composiciones aglutinantes minerales.

15. El uso de una mezcla de polímeros según la Reivindicación 11, para prolongar el tiempo de asentamiento de una composición aglutinante mineral.