

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 999**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2017** **PCT/US2017/028475**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.11.2017** **WO17189309**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2017** **E 17724144 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020** **EP 3448825**

54 Título: **Composición cementosa que contiene un superplastificante de hormigón insensible a la arcilla**

30 Prioridad:

26.04.2016 US 201662327467 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2021

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

BAUMANN, ROBERT;
POTHAYEE, NIPON y
SCHMITZ, MARC

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 810 999 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 cementosa que contiene un superplastificante de hormigón insensible a la arcilla

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición que comprende un copolímero esterificado de estireno/anhídrido maleico que demuestra un efecto superplastificante con poco efecto por la presencia de arcilla.

Introducción

- 10 Los éteres policarboxílicos se usan ampliamente como superplastificantes de hormigón. Los éteres policarboxílicos son polímeros en forma de peine que consisten en un polímero de cadena principal cargado aniónicamente al que se unen cadenas laterales de poliglicol mediante enlaces covalentes. Se adsorben en las superficies de partículas de cemento a través de los grupos carboxílicos en la cadena principal. Las cadenas laterales de poliéter no iónico se enredan en disolución, aumentando así la distancia entre las partículas de cemento y reduciendo el punto de fluencia de la pasta de cemento. En la mayoría de los casos, las cadenas laterales de poliéter consisten en óxido de polietileno para proporcionar la solubilidad en agua requerida para los polímeros.
- 15 Las formulaciones de hormigón contienen agregados que típicamente contienen impurezas como las arcillas. Las arcillas hinchables en agua tienden a intercalar cadenas de óxido de polietileno. Cuando las arcillas intercalan las cadenas de óxido de polietileno en superplastificantes de éter policarboxílico, el superplastificante pierde su eficacia. Por lo tanto, las arcillas hinchables en agua contrarrestan la efectividad de los plastificantes de éter policarboxílico en las formulaciones de hormigón.
- 20 Los documentos US 2014/039098 o EP 2 679 613 muestran disoluciones para contrarrestar la presencia de arcillas hinchables en agua en composiciones cementosas que comprenden plastificantes de éter de policarboxilato.

Es deseable identificar un éter policarboxílico que proporcione superplastificación de formulaciones de cemento y que muestre poca reducción en el efecto plastificante en presencia de arcilla hinchable en agua como la bentonita.

Breve resumen de la invención

- 25 La presente invención resuelve el problema de descubrir un éter policarboxílico que proporciona superplastificación de formulaciones de cemento y que muestra poca reducción en el efecto plastificante en presencia de arcilla hinchable en agua tal como la bentonita. La presente invención es un resultado de descubrir que los éteres policarboxílicos obtenidos esterificando un copolímero de estireno/anhídrido maleico con una cantidad específica y peso molecular de poli(etilenglicol)metiléter son plastificantes altamente efectivos para formulaciones de hormigón y la bentonita de arcilla hinchable en agua tiene poco efecto sobre el efecto plastificante.
- 30

- En un primer aspecto, la presente invención es una composición que comprende un copolímero esterificado de estireno/anhídrido maleico, donde el copolímero esterificado de estireno/anhídrido maleico comprende los siguientes componentes copolimerizados: (a) componente estirénico; (b) un anhídrido maleico de anillo abierto de ácido dicarboxílico; y (c) un medio éster de un anhídrido maleico de anillo abierto donde el éster es un producto de la reacción del anhídrido maleico con poli(etilenglicol)metiléter que tiene un peso molecular promedio numérico en un intervalo de 100 a 800 gramos por mol, donde la relación molar del componente (c) al componente (b) es mayor que 0,5 según lo determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, y la relación molar del componente (a) a la suma de los componentes (b) y (c) es 1,0 o más y 2,0 o menos según lo determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.
- 35

- 40 La composición de la presente invención es útil, por ejemplo, como un plastificante para hormigón o para una composición de hormigón plastificado o para suspensiones de yeso utilizados para la producción de paneles de pared de yeso.

Descripción detallada de la invención

- 45 "Y/o" significa "y, o alternativamente". Todos los intervalos incluyen puntos finales a menos que se indique lo contrario. Los métodos de ensayo se refieren al método de ensayo más reciente a partir de la fecha de prioridad de este documento, a menos que se indique una fecha con el número del método de ensayo como un número de dos dígitos con guion. Las referencias a métodos de ensayo contienen tanto una referencia a la sociedad de ensayo como el número del método de ensayo. Las organizaciones de métodos de ensayo están referenciadas por una de las siguientes abreviaturas: ASTM se refiere a ASTM International (anteriormente conocida como American Society for Testing and Materials); EN se refiere a la European Norm; DIN se refiere al Deutsches Institut für Normung; e ISO se refiere a la International Organization for Standards.
- 50

A menos que se indique lo contrario, determinar el peso molecular promedio en número (Mn) de polímeros y copolímeros utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC) en un sistema de cromatografía líquida Agilent serie

1100 equipado con un índice de refracción Agilent serie 100 y un detector de dispersión de luz MiniDAWN (Wyatt Technology Co.). Disolver las muestras en tetrahidrofurano de grado de cromatografía líquida de alta presión a una concentración de aproximadamente un miligramo por mililitro y filtrar a través de un filtro de jeringa de 0,20 micrómetros antes de la inyección a través de las dos columnas mixtas PLGel 300x7,5 milímetros PLGel (5 milímetros, Polymer Laboratories, Inc.). Mantener un caudal de un mililitro por minuto y una temperatura de 35 grados Celsius (°C). Calibrar las columnas con patrones de poliestireno de peso molecular estrecho (EasiCal PS-2, Polymer Laboratories, Inc.).

La presente invención es una composición que comprende un copolímero esterificado de estireno/anhídrido maleico (SMA). El copolímero de SMA esterificado comprende, y puede consistir en: (a) un componente estirénico; (b) un componente de anhídrido maleico de anillo abierto de ácido dicarboxílico; y (c) un medio éster de un componente de anhídrido maleico de anillo abierto.

La relación molar de medio éster de un componente de anhídrido maleico de anillo abierto ("componente (c)") a componente de anhídrido maleico de anillo abierto de ácido dicarboxílico ("componente (b)") es mayor que 0,5, más preferiblemente 0,57 o más e incluso más preferiblemente 1,0 o más. No hay límite superior en esta relación molar ya que el compuesto puede estar completamente esterificado. Sin embargo, la relación molar de medio éster de un componente de anhídrido maleico de anillo abierto ("componente (c)") a componente de anhídrido maleico de anillo de ácido dicarboxílico ("componente (b)") puede ser 2,0 o menos, 1,8 o menos, 1,5 o menos, 1,3 o menos, 1,2 o menos, 1,1 o menos o 1,0 o menos. La relación molar se determina mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

La relación molar del componente estirénico ("componente (a)") a la suma de los componentes (b) y (c) es 1,0 o más y al mismo tiempo es 2,0 o menos, preferiblemente 1,9 o menos y aún más preferiblemente 1,8 o menos y puede ser 1,7 o menos, 1,6 o menos, 1,5 o menos, 1,4 o menos, 1,3 o menos, 1,2 o menos e incluso 1,1 o menos. La relación molar se determina mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

El componente estirénico generalmente tiene la siguiente estructura (I):



Cada componente estirénico está conectado a otro componente estirénico, un componente de anhídrido maleico de anillo abierto de ácido dicarboxílico y/o medio éster de un anhídrido maleico de anillo abierto. Se cree que un componente estirénico es un grupo terminal del copolímero de SMA, en cuyo caso la unidad estirénica terminal está unida a un hidrógeno además de uno de los otros componentes enumerados anteriormente.

El componente de anhídrido maleico de anillo abierto de ácido dicarboxílico tiene la siguiente estructura (II):



donde M se selecciona de un grupo que consiste en hidrógeno o un catión. El catión generalmente se selecciona de un grupo que consiste en cationes de metales alcalinos y amonio. Cada componente de anhídrido maleico abierto de anillo de ácido dicarboxílico está conectado a un componente estirénico, otro componente de anhídrido maleico abierto de anillo de ácido dicarboxílico y/o medio éster de un anhídrido maleico de anillo abierto.

El medio éster de un componente de anhídrido maleico de anillo abierto tiene la siguiente estructura (III):



donde M es como se describe para la estructura (II) y R es un grupo poli(etilenglicol)metilo que tiene la siguiente estructura (IV):



donde n representa el número promedio de unidades $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ("unidades EO") en la estructura. Deseablemente, n es un valor de uno o más, preferiblemente 1,5 o más, más preferiblemente 8 o más y lo más preferiblemente 10,5 o más, mientras que al mismo tiempo es deseablemente 18 o menos, preferiblemente 15 o menos y lo más preferiblemente 13 o menos.

- 5 El copolímero de SMA esterificado es un producto de reacción del copolímero de SMA con poli(etilenglicol)metil éter ("MPEG"). El copolímero de SMA tiene una relación molar de componente de estireno a componente de anhídrido maleico como se describió previamente para la relación molar del componente (a) a la suma de los componentes (b) y (c). Deseablemente, el MPEG tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 100 gramos por mol (g/mol) o más (un promedio de 1,5 unidades EO por molécula o más), más preferiblemente 400 g/mol o más (un promedio de 8,4 unidades EO por molécula o más), y aún más preferiblemente 500 g/mol o más (un promedio de 10,6 unidades EO por molécula o más) mientras que al mismo tiempo deseablemente tiene un peso molecular promedio en número de 800 g/mol o menos (un promedio de 17,5 unidades EO por molécula o menos), preferiblemente 700 g/mol o menos (un promedio de 15,2 unidades EO por molécula o menos) e incluso más preferiblemente 600 g/mol o menos (un promedio de 13 unidades EO por molécula o menos).
- 10
- 15 El copolímero de SMA esterificado deseablemente tiene un peso molecular promedio en número de 1000 g/mol o más, preferiblemente 2000 g/mol o más y aún más preferiblemente 3000 g/mol o más y al mismo tiempo deseablemente tiene un peso molecular promedio en número de 6000 g/mol o menos, preferiblemente 5000 g/mol o menos y más preferiblemente 4000 g/mol o menos.

- 20 La composición de la presente invención es típicamente una composición acuosa. En ese sentido, el agua está típicamente presente. La concentración de copolímero de SMA en la composición es deseablemente 20 por ciento en peso (% en peso) o más, preferiblemente 25% en peso o más y puede ser 30% en peso o más, 35% en peso o más, 40% en peso o más e incluso 45 % en peso o más, mientras que al mismo tiempo es generalmente 50% en peso o menos, puede ser 45% en peso o menos, e incluso 40% en peso o menos con el % en peso con respecto al peso total de copolímero de SMA y agua.

- 25 La concentración de copolímero de SMA en una composición de hormigón es típicamente 0,01% en peso o más, preferiblemente 0,03% en peso o más, más preferiblemente 0,05% en peso o más, aún más preferiblemente 0,08% en peso o más y puede ser 0,1% en peso o más, 0,2 % en peso o más, 0,3% en peso o más, 0,4% en peso o más e incluso 0,5% en peso o más, mientras que al mismo tiempo es típicamente 10% en peso o menos, preferiblemente 5% en peso o menos, más preferiblemente uno % en peso o menos y puede ser 0,8% en peso o menos, 0,6% en peso o menos, 0,4% en peso o menos, 0,2% en peso o menos, 0,1% en peso o menos, 0,09% en peso o menos con el % en peso en relación con el peso del cemento en la composición de hormigón.
- 30

- La composición de la presente invención deseablemente comprende al menos otro componente además del copolímero de SMA esterificado. El copolímero de SMA esterificado ha demostrado una capacidad sorprendente e inesperada para plastificar una formulación acuosa con un impacto mínimo por la presencia o adición de arcilla. Tal insensibilidad a la arcilla es valiosa para las formulaciones de cemento donde la arcilla puede estar presente como una impureza.
- 35

- Una composición particularmente deseable de la presente invención comprende además agua y un componente de arcilla. El término "arcilla" se refiere a silicatos de aluminio y/o magnesio, incluidos filosilicatos que tienen una estructura laminar, así como otros tipos de arcillas tales como arcillas amorfas. Las arcillas incluyen el tipo 2:1 (como las arcillas de tipo esmectita) y las arcillas tipo 1:1 (como la caolinita) y el tipo 2:1:1 (como el clorito). La arcilla puede ser bentonita, una arcilla de filosilicato de aluminio que consiste principalmente en montmorillonita.
- 40

- La arcilla puede estar presente en una concentración de 0,01% en peso o más, 0,02% en peso o más 0,03% en peso o más, 0,04% en peso o más, incluso 0,05% en peso o más y al mismo tiempo generalmente está presente en una concentración de 3% en peso % o menos, preferiblemente uno % en peso o menos y puede ser 0,08% en peso o menos, 0,05% en peso o menos o 0,04% en peso o menos o 0,03% en peso o menos con el % en peso relativo al peso total de sólidos (peso de todos los componentes distintos del agua) de la composición. La concentración de arcilla se determina usando un ensayo de azul de metileno según DIN EN 933-9 (Beuth-Verlag, Berlín).
- 45

- La composición de la presente invención puede ser una composición de cemento que comprende agua y arcilla (como se describe en el párrafo anterior), así como uno o más de un componente seleccionado de un grupo que consiste en cemento y arena. Por ejemplo, la composición puede ser una formulación de hormigón que comprende componente seco y agua. Los componentes secos incluyen cemento (un aglutinante hidráulico) y relleno (arena y grava). La arena contiene partículas que tienen un tamaño promedio inferior a dos milímetros y la grava tiene partículas de dos milímetros o más. El tamaño de partícula se determina usando tamices mecánicos.
- 50

- El componente de cemento, si está presente, generalmente está presente en una concentración de uno % en peso o más, preferiblemente dos % en peso o más, más preferiblemente tres % en peso o más y puede ser cinco % en peso o más, ocho % en peso o más, incluso 10 % en peso o más, 20 % en peso o más, 30 % en peso o más o 35 % en peso o más, mientras que al mismo tiempo típicamente está presente en una concentración de 50 % en peso o menos, preferiblemente 40 % en peso o menos, y puede ser 35 % en peso o menos con el % en peso con respecto al peso
- 55

total del componente seco en la composición.

El componente de arena, si está presente, generalmente está presente en una concentración de 10% en peso o más, preferiblemente 20% en peso o más, más preferiblemente 30% en peso o más y puede ser 40% en peso o más, 50% en peso o más, 60% en peso o más e incluso 65% en peso o más, mientras que al mismo tiempo es típicamente 80% en peso o menos, preferiblemente 70% en peso o menos y puede ser 65% en peso o menos con el % en peso con respecto al peso total del componente seco en la composición.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la efectividad como plastificante y la insensibilidad de los ejemplos de copolímero de SMA esterificado de la presente invención a la presencia de arcilla en una composición acuosa. La efectividad como plastificante es evidente a partir de los resultados del "Ensayo de Asentamiento". La sensibilidad a la arcilla es evidente al evaluar la eficacia de un copolímero como plastificante en el Ensayo de Asentamiento en formulaciones con y sin arcilla. Es deseable tener un "valor de asentamiento" de 260 milímetros (mm) o más, preferiblemente 270 mm o más, aún más preferiblemente 280 mm o más con y sin arcilla presente. Es deseable que el valor de asentamiento con arcilla no sea más de 6%, preferiblemente no más de 5%, aún más preferiblemente no más de 4% e incluso más preferiblemente no más de 3% diferente del valor de asentamiento de la misma composición sin arcilla.

Ensayo de Asentamiento. El Ensayo de Asentamiento es una medida de cuánto puede fluir una composición bajo su propio peso más 15 golpes de acuerdo con DIN EN 1015-3: 2007-5 (Beuth Verlag GmbH, Berlín, Alemania). En general, el Ensayo de Asentamiento implica colocar un embudo cónico que tiene un diámetro de abertura inferior de 100 milímetros (mm), un diámetro de abertura superior de 70 mm y una altura de 60 mm en una placa de vidrio humedecida (humedecida 10 segundos antes del ensayo) con la abertura inferior sobre la placa. El embudo cónico se llena con una composición para evaluar y luego se saca rápidamente el cono en dirección vertical fuera de la plataforma para liberar completamente la composición sobre la placa, seguido inmediatamente de la aplicación de 15 golpes a la composición. Una vez que la composición cesa de extenderse, se mide el diámetro de la composición en milímetros (mm) en cuatro lugares separados la misma distancia alrededor de la composición. El promedio de los cuatro diámetros es el "valor de asentamiento" de la composición. Los valores de asentamiento más grandes corresponden a una mayor plastificación.

Plastificantes

Los siguientes ejemplos examinan dos plastificantes disponibles comercialmente y 13 plastificantes de éter policarboxílico personalizados. Los dos plastificantes disponibles comercialmente son el plastificante basado en éter policarboxílico GLENIUM™ 51 (cadenas laterales de 1000 g/mol MPEG con 38 por ciento molar de esterificación) y el superplastificante MELCRET™ 500L para hormigón (una base de producto de policondensación sulfonada sobre naftaleno en forma líquida - 40 por ciento en peso de sólidos). GLENIUM es una marca registrada de Construction Research & Technology GmbH. MELCRET es una marca registrada de SKW Polymers GmbH.

Los plastificantes de éter policarboxílico personalizados caen dentro de una de cuatro composiciones:

- (1) SMA esterificada con poli(etilenglicol)metil éter ("MPEG-SMA");
- (2) SMA esterificada con O-2-aminopropil)-o'-(2-metoxietil)propilenglicol ("PPG-g-SMA");
- (3) Poli(ácido metacrílico) esterificado con poli(etilenglicol)metil éter ("MPEG-PMA"); y
- (4) Poli(ácido metacrílico) esterificado con O-2-aminopropil)-o'-(2-metoxietil)propilenglicol ("PMA-g-SMA").

Síntesis de disoluciones de MPEG-SMA. En un matraz de fondo redondo de 50 mililitros (ml), se añaden 5,0 gramos (g) de poli(anhídrido maleico-coestireno) ("SMA A" que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 3420 g/mol y una relación molar de estireno a anhídrido maleico de 1:1) y la cantidad apropiada de MPEG para lograr la relación de injerto objetivo según la Tabla 1 y se disuelve en 30 ml de dimetilformamida para dar una disolución amarilla. Se agita la disolución a 45 grados Celsius (°C) durante cinco horas. Se precipita el MPEG-SMA del hexano, se filtra y se seca a vacío a 60 °C durante 24 horas. Se preparan disoluciones de 40% en peso de MPEG-SMA para usar en los experimentos a continuación. Se prepara MPEG-SMA A1 (ver Tabla 1) de acuerdo con este método de Síntesis de Disolución.

Síntesis de MPEG-SMA en bruto. Se prepara MPEG-SMA mediante un proceso de síntesis en bruto utilizando cuatro copolímeros diferentes de anhídrido maleico estireno (SMA) que difieren en la cantidad de relaciones de estireno:anhídrido maleico:

- "SMA A" (Mn de 3420 g/mol y relación molar de estireno a anhídrido maleico de 1:1)
- "SMA B" (Mn de 2000 g/mol y relación molar de estireno a anhídrido maleico de 1:1)
- "SMA C" (Mn de 3000 g/mol y relación molar de estireno a anhídrido maleico de 2:1)

"SMA D" (Mn de 3800 g/mol y relación molar de estireno a anhídrido maleico de 3:1).

Se añade MPEG con el peso molecular requerido como se indica en la Tabla 1 a un matraz de fondo redondo de 1 L y 4 bocas equipado con agitación superior (300 revoluciones por minuto), con una configuración de vacío, cabezal de destilación, termopar y trampa fría para el destilado. Se usa suficiente MPEG para lograr la relación de injerto como se indica en la Tabla 1. Para asegurar un calentamiento uniforme, se usa un manto calefactor aislado en una plataforma de elevación de laboratorio Jack-O-Matic™ durante el proceso de evaporación y esterificación. Se añade el polímero SMA a 70 °C y se aumenta la temperatura a 180 °C bajo vacío de 254 milímetros de mercurio. La cantidad total de MPEG y SMA debería estar en el intervalo de 200 g ± 20 g. Después de 3 horas, se enfría la reacción a 85 °C. Se ajusta el pH final (a 6-6,5) y los sólidos (al 40%), excepto para MPEG-SMA D1 (disolución al 17,5% en peso) y MPEG-SMA D2 (disolución al 19% en peso). Los dos últimos tienen solubilidades en agua particularmente bajas, por lo que podrían disolverse menos sólidos en las diluciones.

Se preparan 2 copolímeros de MPEG-SMA diferentes (MPEG-SMA A2 a MPEG-SMA D2) utilizando la síntesis anterior con la SMA indicada en el nombre del copolímero en la Tabla 1.

Los copolímeros MPEG-SMA resultantes tienen las siguientes características:

Tabla 1

Copolímero	Mn (g/mol) MPEG	Relación de injerto *
MPEG-SMA A1	550	0,57
MPEG-SMA A2	550	0,67
MPEG-SMA A3	1000	0,67
MPEG-SMA A4	1000	1,5
MPEG-SMA A5	2000	0,67
MPEG-SMA B1	550	0,5
MPEG-SMA B2	550	1,0
MPEG-SMA B3	550	2,0
MPEG-SMA B4	550	Totalmente esterificado **
MPEG-SMA C1	550	1,0
MPEG-SMA C2	550	Totalmente esterificado **
MPEG-SMA D1	550	1,0
MPEG-SMA D2	550	Totalmente esterificado **

* La relación de injerto es la relación molar de medio éster maleico a diácido maleico según lo determinado por RMN

** Totalmente esterificado significa que no hay presente diácido maleico medible.

Síntesis de PPG-g-SMA. En un matraz de fondo redondo de 50 mililitros (ml), se disuelven 5,0 gramos (g) de poli(anhídrido maleico-coestireno) y la cantidad apropiada de O-(2-aminopropil)-o'-(2-metoxietil)propilenglicol para lograr la relación de injerto objetivo según la Tabla 2 en dimetilformamida para proporcionar una disolución amarilla. Se usa suficiente dimetilformamida para lograr el porcentaje de sólidos (% de sólidos) indicado en la Tabla 2. El poli(anhídrido maleico-coestireno) tiene un peso molecular promedio en número de 3520 g/mol y una relación molar de estireno a grupos de anhídrido maleico de uno. Se agita la disolución amarilla a 45 grados Celsius (°C) durante cinco horas. Se precipita el polímero PPG-g-SMA resultante del hexano y se aísla por filtración y secado al vacío a 60 °C durante 24 horas. Los copolímeros PPG-g-SMA son solubles en agua y se prepararon varias soluciones (véase la Tabla 2). La fase acuosa de los polímeros dispersos tiene un pH de 7,6. Se aumenta el valor de pH para alcanzar el pH de 10 para los copolímeros PPG-g-SMA 1, 4 y 5 añadiendo disolución de hidróxido de sodio 0,1 Normal. Se mide el pH utilizando un medidor de pH Paortamess 912 de Knick (Knick Elektronische Messgräte GmbH & Co. KG, Berlín).

Tabla 2

Copolímero	Relación de injerto	% de sólidos	pH
PPG-g-SMA A1	0,25	32	10
PPG-g-SMA A2	0,11	15	7,6
PPG-g-SMA A3	0,5	15	7,6
PPG-g-SMA A4	0,11	10	10
PPG-g-SMA A5	0,5	10	10

Síntesis de MPEG-PMA. Se añaden 34 g de poli(ácido metacrílico) con un Mn de 2400 g/mol y 42% de sólidos en agua y 29,5 g de poli(etilenglicol)metil éter (550 g/mol Mn) a un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 200 mL con agitación superior, burbujeador de entrada de nitrógeno (mantiene los contenidos bajo una capa de nitrógeno), cabeza de destilación, termopar y una trampa fría. Se calienta la disolución a 160-180 °C mientras se mezcla a 300 revoluciones por minuto durante 4-5 horas. Se enfría la disolución a 80 °C para obtener una disolución acuosa al 40-50% en peso de MPEG-PMA. El MPEG-PMA resultante tiene una relación de injerto de 0,42.

Síntesis de PPG-g-PMA. Se prepara de la misma manera que MPEG-PMA, excepto que se usan 32 g de O-(2-aminopropil)-o'-(2-metoxietil)propilenglicol en lugar de 29,5 g de MPEG. El PPG-g-SMA resultante tiene una relación de injerto de 0,42.

Evaluación del comportamiento

Las evaluaciones del Ensayo de Asentamiento se realizan utilizando composiciones de cemento con y sin arcilla. Las composiciones de cemento sin arcilla consisten en 500 g de cemento (OPC CEM 142.5 R; HDX/Ennigerloh Nord), 500 g de arena de cuarzo H32, 600 g de arena (tamaño de partícula 0,2-1 mm), 400 g de arena (tamaño de partícula 1-2 mm), 1,9 g de sólidos plastificantes y 288,10 g de agua. La composición de cemento con arcilla contiene además 8 g de bentonita.

El plastificante GLENIUM 51, el plastificante MELCRET 500L y los copolímeros PPG-g-SMA A1-A5 están todos en disolución acuosa. Por lo tanto, para obtener 1,9 g de sólidos plastificantes, las composiciones contienen 5,00 g de plastificante GLENIUM 51 (38% de sólidos), 4,75 g de plastificante MELCRET 500L (40% de sólidos), 6,00 g de PPG-g-SMA A1 (32% de sólidos), 12,67 g de PPG-g-SMA A2 (15% de sólidos), 12,67 g de PPG-g-SMA A3 (15% de sólidos), 19,00 g de PPG-g-SMA A4 (10% de sólidos) o 19,00 g de PPG-g-SMA A5 (10% de sólidos). Los plastificantes restantes son 100% sólidos, por lo que las composiciones contienen 1,9 g del plastificante.

Los valores de asentamiento para las composiciones se proporcionan en la Tabla 3. Las composiciones con plastificantes GLENIUM 51 y MELCRET 500L se evaluaron cuatro veces diferentes y Ej. Comp. C se evaluó dos veces diferentes.

Tabla 3

Ejemplo	Plastificante	Valor de asentamiento sin arcilla (mm)	Valor de asentamiento con arcilla (mm)	% De diferencia
Ejemplo 1	MPEG-SMA A1	295	280	5
Ejemplo 2	MPEG-SMA A2	300	283	6
Ejemplo Comp. 3	MPEG-SMA A3	282	269	5
Ejemplo Comp. 4	MPEG-SMA A4	280	271	3
Ejemplo Comp. 5	MPEG-SMA A5	267	260	3
Ej. Comp. J	MPEG-SMA B 1	300	267	11
Ejemplo 7	MPEG-SMA B2	300	280	7
Ejemplo 8	MPEG-SMA B3	300	285	5

Ejemplo	Plastificante	Valor de asentamiento sin arcilla (mm)	Valor de asentamiento con arcilla (mm)	% De diferencia
Ejemplo 9	MPEG-SMA B4	300	279	7
Ejemplo 10	MPEG-SMA C1	284	263	7
Ejemplo 11	MPEG-SMA C2	300	278	7
Ej. Comp. K	MPEG-SMA D 1	256	233	9
Ej. Comp. L	MPEG-SMA D2	276	254	8
Ej. Comp. A	Plastificante GLENIUM 51	273	231	15
		260	229	12
		262	208	21
		300	214	29
Ej. Comp. B	Plastificante MELCRET 500L	261	211	19
		246	197	20
		244	210	14
		248	210	15
Ej. Comp. C	PPG-g-SMA A1	255	244	4
		255	244	4
Ej. Comp. D	PPG-g-SMA A2	240	230	4
Ej. Comp. E	PPG-g-SMA A3	261	239	8
Ej. Comp. F	PPG-g-SMA A4	245	222	9
Ej. Comp. G	PPG-g-SMA A5	252	234	7
Ej. Comp. H	MPEG-PMA	277	212	23
Ej. Comp. I	PPG-g-PMA	246	229	7

Tabla 4: Propiedades estructurales de todos los plastificantes.

Ejemplo	Plastificante	SMA Mn	Relación molar estireno/MAH	% Molar medio éster	% Molar diácido	Relación molar semiéster/diácido	Poliglicol Mn
Ejemplo 1	MPEG-SMA A1	3420	1:1	36,3	63,7	0,57	550
Ejemplo 2	MPEG-SMA A2	3420	1:1	40,0	60,0	0,67	550
Ejemplo Comp. 3	MPEG-SMA A3	3420	1:1	40,0	60,0	0,67	1000
Ejemplo Comp. 4	MPEG-SMA A4	3420	1:1	60,0	40,0	1,5	1000
Ejemplo Comp. 5	MPEG-SMA A5	3420	1:1	40,0	60,0	0,67	2000
Ej. Comp. J	MPEG-SMA B 1	2000	1:1	33,3	66,7	0,5	550
Ejemplo 7	MPEG-SMA B2	2000	1:1	50,0	50,0	1,0	550

Ejemplo	Plastificante	SMA Mn	Relación molar estireno/MAH	% Molar medio éster	% Molar diácido	Relación molar semiéster/diácido	Poliglicol Mn
Ejemplo 8	MPEG-SMA B3	2000	1:1	66,7	33,3	2,0	550
Ejemplo 9	MPEG-SMA B4	2000	1:1	100	0	Totalmente esterificado	550
Ejemplo 10	MPEG-SMA C1	3000	2:1	50,0	50,0	1,0	550
Ejemplo 11	MPEG-SMA C2	3000	2:1	100	0	Totalmente esterificado	550
Ej. Comp. K	MPEG-SMA D 1	3800	3:1	50,0	50,0	1,0	550
Ej. Comp. L	MPEG-SMA D2	3800	3:1	100	0	Totalmente esterificado	550
Ej. Comp. A	Plastificante GLENIUM 51	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1000
Ej. Comp. B	Plastificante MELCRET 500L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ej. Comp. C	PPG-g-SMA A1	3420	1:1	20,0	80,0	0,25	600
Ej. Comp. D	PPG-g-SMA A2	3420	1:1	10,0	90,0	0,11	600
Ej. Comp. E	PPG-g-SMA A3	3420	1:1	33,3	66,7	0,5	600
Ej. Comp. F	PPG-g-SMA A4	3420	1:1	10,0	90,0	0,11	600
Ej. Comp. G	PPG-g-SMA A5	3420	1:1	33,3	66,7	0,5	600
Ej. Comp. H	MPEG-PMA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	550
Ej. Comp. I	PPG-g-PMA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	600

n.a. no aplica

Copolímero de anhídrido maleico de estireno SMA

MAH anhídrido maleico

- 5 Los datos en la Tabla 3 revelan que solo el plastificante MPEG-SMA que tiene una relación de injerto mayor que 0,5 (comparado con el Ej. Comp. J a 0,5 a Ej. 1 a 0,57) y una relación molar de estireno a anhídrido maleico que es 1 o más y menos de 3 (comparado con Ejs. Comp. K y L) logra un valor de asentamiento de 260 mm o más cuando la arcilla está presente en la composición y al mismo tiempo muestra poca sensibilidad a la presencia de arcilla, como lo ilustran todos con un 7% o menos diferencia en el valor de asentamiento entre la composición con y sin arcilla. El
- 10 aumento de la relación de injerto (relación de medio éster a diácido) de 1,0 a polímeros completamente esterificados no tiene ningún efecto sobre la plastificación. La alta tolerancia a la arcilla no se ve afectada (compárese Ej. 7 a 11).

La alta efectividad de plastificación (alto valor de asentamiento) y la baja sensibilidad a la presencia de arcilla hacen que estos plastificantes MPEG-SMA sean sorprendentemente e inesperadamente plastificantes más efectivos y más consistentes que los otros plastificantes.

- 15 Los materiales de MPEG de Mn más bajo proporcionan mayor plastificación que los materiales de MPEG de Mn más alto, como se evidencia al comparar los resultados para los copolímeros MPEG-SMA A3, A4 y A5. Estos copolímeros difieren solo en el Mn de la cadena lateral de MPEG y los resultados de asentamiento revelan que el aumento de Mn de MPEG en esta serie da como resultado valores de asentamiento más bajos (menor plastificación).

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un copolímero esterificado de estireno/anhídrido maleico, una arcilla hinchable en agua y al menos un componente seleccionado de un grupo que consiste en cemento y arena, donde el copolímero esterificado de estireno/anhídrido maleico comprende los siguientes componentes copolimerizados: (a) un componente estirénico; (b) un anhídrido maleico de anillo abierto de ácido dicarboxílico; y (c) un medio éster de un anhídrido maleico de anillo abierto donde el éster es un producto de la reacción del anhídrido maleico con poli(etilenglicol)metil éter que tiene un peso molecular promedio numérico en un intervalo de 100 a 800 gramos por mol, donde la relación molar del componente (c) al componente (b) es mayor que 0,5 según lo determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, y la relación molar del componente (a) a la suma de los componentes (b) y (c) es 1,0 o más y 2,0 o menos según lo determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el peso molecular del poli(etilenglicol)metil éter está en el intervalo de 400 a 700.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde el peso molecular del poli(etilenglicol)metil éter está en el intervalo de 500 a 600.
4. La composición de cualquier reivindicación anterior, en donde la relación molar del componente (c) al componente (b) está en un intervalo de 1 a 2.
5. La composición de cualquier reivindicación anterior, en donde el copolímero esterificado de estireno/anhídrido maleico consiste en los componentes (a), (b) y (c).
6. La composición de la reivindicación 1, en donde la arcilla hinchable en agua incluye bentonita.