



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 976**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/26** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 220/32** (2006.01)

**C08F 222/06** (2006.01)

**C08F 290/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07119513 .5**

96 Fecha de presentación : **29.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2065351**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54

Título: **Agente dispersante para sistema de fraguado hidráulico.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.05.2011**

73

Titular/es: **SIKA TECHNOLOGY AG.**  
**Zugerstrasse 50**  
**6340 Baar, CH**

72

Inventor/es: **Hampel, Christina;**  
**Al Shemari, Jabbar;**  
**Velten, Ulf y**  
**Sulser, Ueli**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 357 976 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

**Sector técnico**

La presente invención se refiere al sector de los aditivos para sistemas de fraguado hidráulico, en particular de los agentes dispersantes para composiciones de hormigones.

**5 Estado de la técnica**

10 Polímeros de ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados con cadenas laterales de polialquilenglicol se emplean desde hace ya tiempo en la tecnología de hormigones como agentes dispersantes, particularmente como fluidificantes, en razón de su fuerte reducción de agua. Estos polímeros tienen una estructura de polímeros peine. Ejemplos de estos polímeros están descritos, por ejemplo, en la memoria de la patente FR 2 851 937 A. El documento GB 764 021 describe un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa empleando ésteres del ácido metacrílico. Existe una serie de estos polímeros peine, que junto a grupos éster y grupos carboxílicos presentan también grupos amida.

15 Pese a la mejora en cuanto a fluidificación, existe aún a pesar de todo un desafío para adaptarse en todo el mundo a las distintas demandas de las obras de construcción. Esto hay que atribuirlo a las diferentes clases de climas, cementos, agregados, materiales de carga sustitutivos del cemento, etc., así como a los amplios campos de aplicación, como hormigón acabado, su transporte, hormigón proyectado, hormigón auto condensante u hormigón mezclado in situ, donde los aditivos a veces tienen que satisfacer exigencias totalmente distintas.

20 Por ello, se está a la búsqueda constante de nuevos aditivos que se puedan emplear particularmente como agentes dispersantes, en especial como fluidificantes para sistemas de fraguado hidráulico. Por otra parte, en el caso de los polímeros peine conocidos que se pueden utilizar como fluidificantes, el problema consiste, además, en que a causa de la estructura tensoactiva en forma de peine de estos polímeros, en la elaboración se puede introducir una considerable cantidad de aire en los minerales de construcción. Por estos poros de aire se forman en el hormigón huecos, lo que puede dar lugar a un empeoramiento de las propiedades mecánicas y de la resistencia del hormigón.

25 Además, los agentes dispersantes para hormigón conocidos, con frecuencia únicamente consiguen en el hormigón resultados de fluidificación satisfactorios y para las composiciones de yeso sólo son adecuados en ciertas condiciones. En el yeso únicamente consiguen o sólo una fluidificación relativamente baja y por tanto se tienen que añadir en altas dosificaciones, o bien retardan tan fuertemente, que la composición de yeso apenas ya fragua. Como fluidificantes para yeso se han empleado hasta ahora, por ejemplo condensados de melamina- y naftalina-ácido sulfónico-formaldehído. Sin embargo estos fluidificantes son ecológicamente problemáticos por la liberación del tóxico aldehído fórmico y, por ello, no deseados.

30 Existe por tanto la necesidad de poder preparar polímeros, que por un lado tanto en las composiciones de hormigón como también en las composiciones de yeso muestren un efecto fluidificante suficiente y, por otra parte, aporten una baja cantidad de poros de aire en los sistemas de fraguado hidráulico.

**Presentación de la invención**

35 Misión de la presente invención es por tanto, poner a disposición agentes dispersantes, con los cuales se superen las desventajas del estado actual de la técnica y que sean adecuados para conseguir un efecto fluidificante suficiente de las composiciones de fraguado hidráulico, en particular de hormigón y yeso.

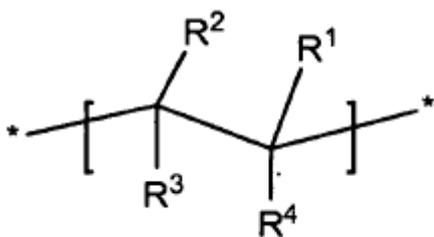
40 Sorprendentemente se encontró, que esto se puede conseguir por medio de un polímero **P** conforme a la reivindicación 1. Sorprendentemente, se pudo comprobar ahora que un polímero **P** que comprenda al menos una unidad de ácido, al menos una unidad de éster, al menos una unidad que contenga un grupo tetrahidrofurfurilo, así como eventualmente al menos una unidad de amida, es excelentemente adecuado para dispersar, respectivamente fluidificar distintas composiciones de fraguado hidráulico, sin que tenga que ser añadido en grandes cantidades. Esto facilita una utilización tanto económica como también ecológica del polímero conforme a la invención.

45 La invención comprende también la utilización de los polímeros **P** conformes a la invención como fluidificantes para composiciones de fraguado hidráulico, así como para agente dispersante para dispersiones acuosas. Además, la invención comprende una mezcla que contiene un aglomerante, comprendiendo al menos un aglomerante y al menos un polímero **P**, así como la preparación de tales mezclas que contienen este aglomerante. De las reivindicaciones subordinadas se desprenden otras formas ventajosas de la invención.

**Vías para la ejecución de la invención**

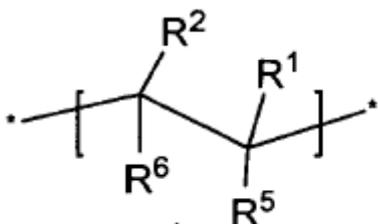
La presente invención se refiere a un polímero **P** que presenta grupos éster, el cual comprende

50 (a) al menos una unidad estructural A de la fórmula (I);



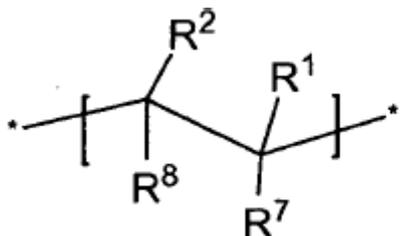
(I)

(b) al menos una unidad estructural B de la fórmula (II);



(II)

(c) al menos una unidad estructural C de la fórmula (III);

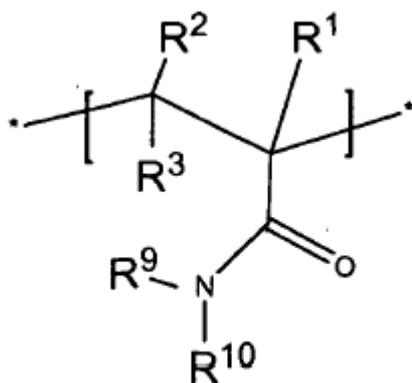


(III)

5

eventualmente

(d) al menos una unidad estructural D de la fórmula (IV);



(IV)

y eventualmente

10 (e) al menos una ulterior unidad estructural E ;

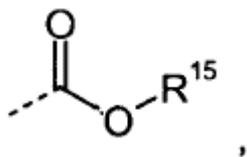
en este caso R<sup>1</sup> representa H, CH<sub>2</sub>COOM o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, especialmente H ó CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> representa H, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, COOM ó CH<sub>2</sub>COOM, especialmente H; R<sup>3</sup> representa H, CH<sub>3</sub>, COOM ó CH<sub>2</sub>COOM, especialmente H; y R<sup>4</sup> representa COOM; o R<sup>3</sup> puede formar con R<sup>4</sup> un anillo de -CO-O-CO-.

15 M significa H, un radical alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), un metal alcalino, un metal alcalinotérreo u otros átomos de metales bi- o tri-  
valentes, amonio, catión amonio, un grupo amonio orgánico o una mezcla de ellos. M puede representar especialmente  
un catión, especialmente H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>/2, Mg<sup>++</sup>/2, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico. Está claro para el experto en la materia  
que en caso de iones polivalentes tiene que haber presente otro ión antagonista, el cual, entre otros, puede ser también  
un carboxilato del mismo u otra molécula del polímero P. Los compuestos de amonio son particularmente  
20 tetraalquilamonio o también HR<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, en donde R representa un grupo alquilo, especialmente un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>),

preferentemente etilo o butilo. Los iones amonio se obtienen especialmente por la neutralización del grupo carboxilo con aminas terciarias habituales comercialmente.

Particularmente preferido es un polímero P en el cual R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub> y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y M representan H.

R<sup>5</sup> representa independientemente entre sí



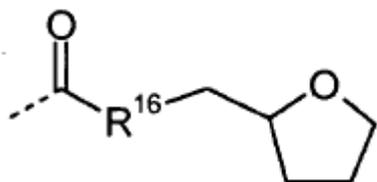
5

en donde R<sup>15</sup> representa un grupo  $-(R^{11}O)_x-(R^{12}O)_y-(R^{13}O)_z-R^{14}$ , y R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup>, en cada caso independientemente entre sí, significan un grupo alquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) con una sucesión de las unidades (R<sup>11</sup>O), (R<sup>12</sup>O) y (R<sup>13</sup>O) en cualquier secuencia posible. R<sup>14</sup> representa H, un radical alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) o cicloalquilo, un radical alquilarilo(C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido, y x, y, z presentan respectivamente, independientemente entre sí, los valores 0 - 250, y  $x+y+z = 3 - 250$ .

10

R<sup>6</sup> representa independientemente entre sí H, CH<sub>3</sub>, COOM, CH<sub>2</sub>COOM o un sustituyente como el definido para R<sup>5</sup> ó R<sup>7</sup>. R<sup>6</sup> representa preferentemente H.

R<sup>7</sup> representa, independientemente entre sí, un radical de la fórmula (V):



(V)

15

en donde R<sup>16</sup>, independientemente entre sí, representa NH, -NH-(R<sup>17</sup>)<sub>q</sub>, O, u -O-(R<sup>18</sup>)<sub>s</sub>; R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup>, en cada caso independientemente entre sí, un grupo alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) o uno o varios grupos oxialquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) con una sucesión en cualquier secuencia posible; en donde q, independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que R<sup>17</sup> sea un grupo alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), y presenta respectivamente el valor 1 - 150 en caso de que R<sup>17</sup> sea uno o varios grupos oxialquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>); y en donde s, independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que R<sup>18</sup> sea un grupo alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), y presenta respectivamente el valor 1 - 150 en caso de que R<sup>18</sup> sea uno o varios grupos oxialquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>).

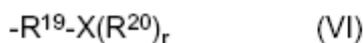
20

R<sup>8</sup> representa, independientemente entre sí H, CH<sub>3</sub>, COOM, CH<sub>2</sub>COOM o un sustituyente como el definido para R<sup>5</sup> ó R<sup>7</sup>. R<sup>8</sup> representa preferentemente H.

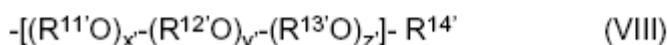
25

R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> pueden formar juntos un anillo, el cual contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno, o

R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> representan, independientemente entre sí, H, un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), un grupo cicloalquilo(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), un grupo aralquilo(C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo hidroxialquilo o un compuesto de la fórmula (VI), (VII) o (VIII),



(VII)



30

en donde R<sup>19</sup>, independientemente entre sí, representa un grupo alquileo y R<sup>20</sup>, independientemente entre sí, un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y X, independientemente entre sí, un S, O ó N, en donde r = 1 en caso de que X = S ó O, ó r = 2 en caso de que X = N; en donde R<sup>21</sup> es un grupo alquileo con eventualmente heteroátomos y forma con el átomo de nitrógeno un

5 anillo de 5 a 8 miembros, especialmente un anillo de 6 miembros; y en donde  $R^{11'}$ ,  $R^{12'}$  y  $R^{13'}$ , en cada caso independientemente entre sí, significan un grupo alquileo ( $C_2-C_4$ ) con una sucesión de las unidades ( $R^{11'O}$ ), ( $R^{12'O}$ ) y ( $R^{13'O}$ ) en cualquier secuencia posible; y en donde  $R^{14'}$  representa un radical alquilo ( $C_1-C_{12}$ ) o un radical cicloalquilo, un radical alquilarilo ( $C_7-C_{20}$ ) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido.  $R^9$  puede representar tanto radicales como los definidos para  $R^9$  en la fórmula (XI), pero también radicales como los definidos para  $R^9$  en la fórmula (XI'). Igualmente,  $R^{10}$  puede representar tanto radicales como los definidos para  $R^{10}$  en la fórmula (XI), pero también radicales como los definidos para  $R^{10'}$  en la fórmula (XI').

Los índices  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  presentan cada uno, independientemente entre sí, los valores 0 – 100, y  $x'+y'+z' = 1 - 100$ .

En una forma de ejecución preferida, en el polímero **P** el radical  $R^1$  representa

10 H ó  $CH_3$ , y los radicales  $R^2$ ,  $R^3$  y M, y también preferentemente  $R^6$  y  $R^8$  representan H.

La unidad estructural **A** de la fórmula (I) representa por tanto una unidad de ácido metacrílico o una unidad de ácido acrílico o análogos de éstos. Resultados particularmente buenos se alcanzaron cuando la unidad estructural **A** de la fórmula (I) representa una unidad de ácido metacrílico.

15 Preferentemente, en el polímero **P** la secuencia ( $R^{11'O}$ ), ( $R^{12'O}$ ) y ( $R^{13'O}$ ) para  $R^{15}$  es ocasional, alternante o en bloque, y ( $R^{11'O}$ )  $\neq$  ( $R^{12'O}$ )  $\neq$  ( $R^{13'O}$ ). Preferentemente  $R^{11}$  representa, independientemente entre sí, un grupo alquileo- $C_2$ ,  $R^{12}$ , independientemente entre sí, un grupo alquileo- $C_3$  y  $R^{13}$ , independientemente entre sí, un grupo alquileo- $C_4$ .

20 En un polímero **P** preferido, al menos 30% en moles, de modo particularmente preferido 50 – 100% en moles, aún más preferentemente 80 – 100% en moles, mayormente preferido 100% en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (II) está representada por una estructura en la que  $R^{11}$  representa un grupo alquileo- $C_2$  e  $y = 0$  y  $z = 0$ . Esto significa que  $R^{15}$  comprende preferentemente al menos 30% en moles de unidades ( $R^{11'O}$ ), preferentemente 50 a 100% en moles de unidades ( $R^{11'O}$ ), aún más preferentemente 80 a 100% en moles de unidades ( $R^{11'O}$ ), referido a la cantidad total de moles de todas las unidades ( $R^{11'O}$ ), ( $R^{12'O}$ ) y ( $R^{13'O}$ ). De modo especialmente preferido  $R^{15}$  comprende 100% en moles de unidades ( $R^{11'O}$ ), referido a la cantidad total de moles de todas las unidades ( $R^{11'O}$ ), ( $R^{12'O}$ ) y ( $R^{13'O}$ ).  $R^{14}$  según el procedimiento de preparación del polímero **P** puede representar H, un radical alquilo ( $C_1-C_{12}$ ) o cicloalquilo, un radical alquilarilo ( $C_7-C_{20}$ ) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido. Si el polímero **P** se prepara a través de la reacción polímero-análoga,  $R^{14}$  es preferentemente  $R^{14'}$ , especialmente un radical metilo y no representa un átomo de hidrógeno.

30 La unidad estructural **C** contiene uno o dos compuestos de tetrahidrofurfurilo.  $R^7$  representa un radical de la fórmula (V), en donde  $R^{16}$  representa preferentemente O ó NH. Igualmente, es particularmente bien adecuado un compuesto en el que  $R^{16}$  representa  $OR^{18}$  y  $R^{18}$  representa  $(CH_2CH_2O)_2$ .  $R^8$  puede representar igualmente un radical de la fórmula (V). Preferentemente  $R^8$  representa H.

Los radicales  $R^{11'}$ ,  $R^{12'}$  y  $R^{13'}$  o respectivamente ( $R^{11'O}$ ), ( $R^{12'O}$ ) y ( $R^{13'O}$ ) representan, independientemente entre sí, sustituyentes como los definidos para  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  o, respectivamente, para ( $R^{11'O}$ ), ( $R^{12'O}$ ) y ( $R^{13'O}$ ).

35 En un polímero **P** preferido, la unidad estructural **D** de la fórmula (IV) se representa por una estructura en la que  $R^9$  significa H y  $R^{10}$  significa un compuesto de la fórmula (VIII), en donde  $z = 0$ ,  $R^{11}$  representa un grupo alquileo- $C_2$  y  $R^{12}$  representa un grupo alquileo- $C_3$ . Esto significa que  $R^{10}$  comprende preferentemente al menos 30% en moles de unidades ( $R^{11'O}$ ), preferentemente 50 a 80% en moles de unidades ( $R^{11'O}$ ), aún más preferentemente 60 a 80% en moles de unidades ( $R^{11'O}$ ), y al menos 5% en moles de unidades ( $R^{12'O}$ ), preferentemente 10 a 50% en moles de unidades ( $R^{12'O}$ ), aún más preferentemente 20 a 40% en moles de unidades ( $R^{12'O}$ ), referido a la cantidad total de moles de todas las unidades ( $R^{11'O}$ ) y ( $R^{12'O}$ ). De forma especialmente preferida,  $R^{10}$  comprende al menos 70% en moles de unidades ( $R^{11'O}$ ) y a lo sumo 30% en moles de unidades ( $R^{12'O}$ ), referido a la cantidad total de moles de todas las unidades ( $R^{11'O}$ ), ( $R^{12'O}$ ) y ( $R^{13'O}$ ).

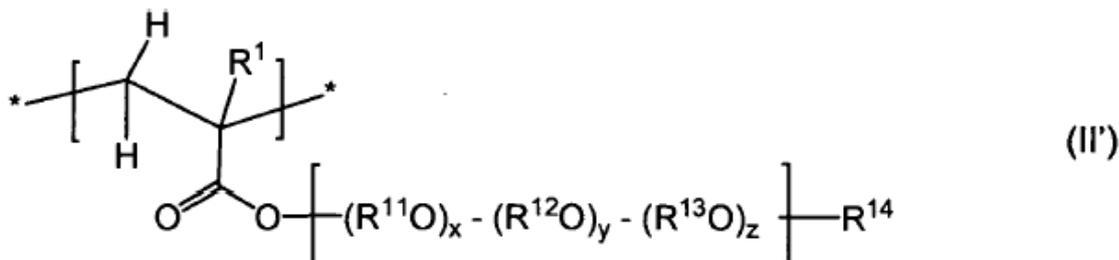
45 La unidad estructural **E** ulterior puede ser una unidad amida o éster ulterior. Por ejemplo, la unidad estructural **E** puede ser una unidad éster, la cual se prepara por reacción de un ácido mono- o di-carboxílico con un alcohol alquílico, especialmente un alcohol de alquilo ( $C_6-C_{20}$ ).

Un polímero **P** particularmente preferido comprende o consiste en

a) al menos una unidad estructural **A** de la fórmula (I');

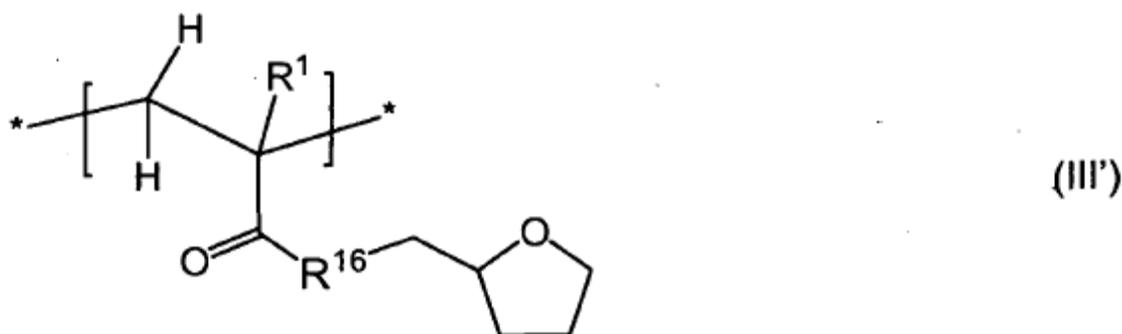


b) al menos una unidad estructural **B** de la fórmula (II');



y

5 c) al menos una unidad estructural **C** de la fórmula (III');



en donde R<sup>1</sup> representa H o un radical alquilo, preferentemente un radical metilo,

en donde M representa un H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++/2</sup>, Mg<sup>++/2</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico, preferentemente un H<sup>+</sup>,

en donde R<sup>11</sup> representa un grupo etileno,

10 en donde R<sup>12</sup> representa un grupo propileno,

en donde R<sup>13</sup> representa un grupo butileno,

en donde R<sup>14</sup> representa un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), preferentemente un grupo metilo,

en donde R<sup>16</sup> representa O ó NH, preferentemente O, y

15 en donde x representa 1 – 250, preferentemente 10 – 100, en donde y representa 0 – 250, preferentemente 0 a 50, en donde z representa 0 a 100, preferentemente 0.

20 El polímero **P** puede presentar una combinación de diferentes unidades estructurales de las respectivas unidades estructurales **A**, **B**, **C** y eventualmente **D** y **E**. Por ejemplo, pueden aparecer varias estructuras **A** mezcladas en el polímero **P**, así por ejemplo una mezcla de unidades de ácido metacrílico con unidades de ácido acrílico. O pueden aparecer varias unidades de éster **B** mezcladas en el polímero **P**, así por ejemplo varias unidades de éster **B** con diferentes sustituyentes R<sup>15</sup>. Por ejemplo, es preferida la utilización conjunta de polialquilenglicoles, especialmente de polietilenglicoles con polipropilenglicoles, o la utilización conjunta de polialquilenglicoles, especialmente de polietilenglicoles, de diferente peso molecular. Pero también se pueden presentar en el polímero **P** varias unidades de amida **D**, especialmente la combinación de al menos una unidad **D** con R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> como radicales R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>, con al menos una unidad **D** con R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> como radicales R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>.

5 En una forma de ejecución preferida el polímero **P** comprende 5 a 95% en moles, preferentemente 20 a 80% en moles de la unidad estructural **A** de la fórmula (I), 1 a 90% en moles, preferentemente 15 a 70% en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (II), 0,001 a 10% en moles, preferentemente 0,01 a 6% en moles, especialmente preferido 0,1 a 5% en moles de la unidad estructural **C** de la fórmula (III), eventualmente 0 a 30% en moles, preferentemente 0 a 1% en moles de la unidad estructural **D** de la fórmula (IV) y eventualmente 0 a 30% en moles, preferentemente 0 a 1% en moles de la unidad estructural **E**, referido en cada caso a la cantidad total en moles de las unidades estructurales **A**, **B**, **C**, **D** y **E** en el polímero **P**.

El orden de las unidades estructurales individuales **A**, **B**, **C**, **D** y **E** en el polímero **P** puede ser alternante, estadístico, en bloque u ocasional

10 El polímero **P** presenta preferentemente un peso molecular  $M_w$  en el intervalo de 1.000 – 150.000 g/mol preferentemente 1.000 – 80.000 g/mol, particularmente preferido 10.000-50.000 g/mol y está constituido preferentemente por 10 a 500, preferentemente 20 a 200, especialmente 25 a 60 unidades estructurales.

15 El polímero **P** se puede preparar de diferentes maneras. Esencialmente se emplean tres procedimientos. En un primer procedimiento los polímeros se preparan en una denominada reacción polímero-análoga a partir de un polímero policarboxílico y los respectivos alcoholes y eventualmente aminas. En un segundo procedimiento, se preparan en la primera etapa de la reacción polímero-análoga, junto a grupos éster y eventualmente amida, también grupos anhídrido y, en una segunda etapa, los grupos anhídrido formados en la primera etapa se hacen reaccionar con un aminocompuesto para dar una amida. En un tercer procedimiento, los polímeros de los respectivos monómeros con funciones de ácido carboxílico insaturado, éster y amida se preparan por polimerización radicalaria.

20 Polímeros particularmente preferidos se preparan según la reacción polímero- análoga conforme al primer procedimiento. La reacción polímero-análoga presenta la gran ventaja de que a partir de polímeros adquiribles comercialmente, a base de ácidos mono- o di-carboxílicos  $\alpha$ -,  $\beta$ -insaturados, especialmente de ácidos poli(meta)acrílicos, por variación de la cantidad, del modo y de la relación de alcohol y eventualmente amina, se pueden obtener de manera sencilla y segura diferentes polímeros peine con propiedades muy diferentes. Tales reacciones polímero-análogas se describen, por ejemplo, en los documentos WO97/35814A1, WO95/09821A2, DE 100 15 135A1, EP 1138697A1, así como EP1348729A1. Detalles sobre la reacción polímero-análoga se dan a conocer por ejemplo en el documento EP 1 138 697 B1 en página 7, renglón 20 a página 8 renglón 50, así como en sus ejemplos, o en el documento EP 1 061 089 B1, en página 4, renglón 54 hasta página 5 renglón 38, así como en sus ejemplos. El polímero **P** se puede obtener también en estado agregado sólido, como se describe en el documento EP 1 348 729 A1 en página 3 a página 5, así como en sus ejemplos.

Por tanto, se utiliza preferentemente un polímero **P**, pudiendo obtenerse el polímero **P** por la reacción de

- (a) al menos un ácido policarboxílico o un análogo de ácido carboxílico; y
- (b) al menos un compuesto monohidroxi **F** de la fórmula (IX)

35  $HO-[(R^{11}O)_x- (R^{12}O)_y- (R^{13}O)_z]-R^{14}$ , (IX)

y

- (c) al menos un compuesto **G** de tetrahidrofurfurilo (THF) de la fórmula (X)



y eventualmente

40 (d) al menos un aminocompuesto **H** de la fórmula (XI)



y eventualmente

- (e) al menos un compuesto **J** ulterior.

45 Los compuestos individuales se incorporan durante la preparación preferentemente en una cantidad tal, que referidos a 1 mol de unidades de al menos un ácido policarboxílico o de un análogo de ácido policarboxílico, se incorpora 1 a 90% en moles, preferentemente 15 a 70% en moles de al menos un compuesto monohidroxi **F** de la fórmula (IX), 0,001% a 10% en moles, preferentemente 0,01 a 6% en moles, especialmente preferido 0,1 a 5% en moles de al menos un

compuesto THF **G** de la fórmula (X), eventualmente 0 a 30% en moles, preferentemente 0 a 1% en moles de al menos un aminocompuesto **H** de la fórmula (XI) y eventualmente 0 a 30% en moles, preferentemente 0 a 1% en moles de al menos un compuesto **J** ulterior, en cada caso referido a 1 mol de unidades de ácido policarboxílico.

5 Por ácido policarboxílico o análogo de ácido policarboxílico se entiende un homo- o co-polímero que se puede obtener por polimerización de al menos un monómero **a** y eventualmente al menos un monómero **b**. El monómero **a** se selecciona del grupo que comprende ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos dicarboxílicos insaturados, análogos de éstos y mezclas de éstos. Ácidos mono- o di-carboxílicos insaturados comprenden preferentemente ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido mesacónico o ácido crotonico, especialmente ácido acrílico o ácido metacrílico. Por análogos de un ácido mono- o di-carboxílico o poli-carboxílico se entiende en el

10 sentido de la presente invención sales de ácido, halogenuros de ácido, anhídridos de ácido y ésteres de ácido, en particular ésteres alquílicos de ácido.

El monómero **b** se selecciona preferentemente del grupo de monómeros etilénicos insaturados que comprende ácidos mono- o di-carboxílicos  $\alpha$ -  $\beta$ -insaturados, ésteres de ácidos mono- o di-carboxílicos  $\alpha$ -  $\beta$ -insaturados, estireno, etileno, propileno, acetato de vinilo, especialmente ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, así como sus sales, ésteres y mezclas de éstos.

15 Como polímero se prefiere un copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus sales o sales parciales. Como homopolímero se prefiere el ácido polimetacrílico o ácido poliacrílico, especialmente ácido polimetacrílico, sus sales o sales parciales.

20 El ácido policarboxílico o el análogo de ácido policarboxílico se puede presentar aquí en forma de ácido libre o de semisal, comprendiendo aquí y en lo sucesivo el término "sal", junto a las clásicas sales como las que se obtienen por neutralización con una base, también compuestos químicos complejos entre iones metálicos y grupos carboxilato o carboxilo como ligandos. En la preparación del ácido policarboxílico o del análogo del ácido policarboxílico hay que seleccionar eventualmente los iniciadores, co-iniciadores y reguladores de la polimerización, utilizados en todo caso, de tal modo que preferentemente en el polímero **P** no se presenten funciones amino o hidroxilo algunas.

25 Por "compuesto monohidroxi" se entiende aquí y en lo sucesivo una sustancia que sólo contiene un grupo hidroxi libre.

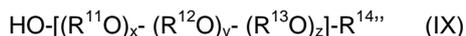
Por "compuesto monoamina" se entiende aquí y en lo sucesivo una sustancia que sólo contiene un grupo amino libre, o amoniaco en forma de gas o en solución acuosa.

Por "peso molecular" o "peso molar" se entiende en el sentido de la invención el peso molecular medio  $M_w$ .

30 Por "ácido (meta)acrílico" se entiende en todo el presente documento tanto ácido acrílico como también ácido metacrílico.

35 El homo- o co-polímero del ácido policarboxílico o del análogo de ácido policarboxílico se obtiene por una polimerización radicalaria según procedimientos habituales. Puede tener lugar en disolventes, preferentemente en agua, o en sustancia. Esta polimerización radicalaria tiene lugar preferentemente en presencia de al menos un regulador del peso molecular, especialmente de un compuesto de azufre orgánico o inorgánico tal como, por ejemplo, mercaptanos, o de un compuesto de fósforo. La polimerización tiene lugar ventajosamente bajo unas condiciones tales que el homo- o co-polímero formado está constituido por 10 a 500, preferentemente 20 a 200, más preferido 25 a 60 piezas monómeras. Tales homo- o co-polímeros del ácido (meta)acrílico se pueden obtener comercialmente. El homo- o co-polímeros del ácido policarboxílico o del análogo de ácido carboxílico presenta preferentemente un peso molecular  $M_w$  de 500 a 20.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 15.00 g/mol, especialmente preferido de 1.500 a 8.000 g/mol.

40 El compuesto monohidroxi **F** está terminado de forma unilateral preferentemente con grupos finales no reactivos bajo las condiciones de reacción habituales. Preferentemente se trata aquí de un polímero con una estructura básica de polialquilenglicol. El compuesto monohidroxi **F** presenta la fórmula (IX).



45 en donde  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{13}$ , en cada caso independientemente entre sí, significan un grupo alquileo ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ ) con una sucesión de las unidades ( $\text{R}^{11}\text{O}$ ), ( $\text{R}^{12}\text{O}$ ) y ( $\text{R}^{13}\text{O}$ ) en cualquier secuencia posible; en donde  $\text{R}^{14}$  representa radical alquilo ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ ) o cicloalquilo, un radical alquilarilo ( $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ ) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido; y en donde  $x$ ,  $y$ ,  $z$  presentan respectivamente, independientemente entre sí, los valores 0 - 250, y  $x+y+z = 3 - 250$ .

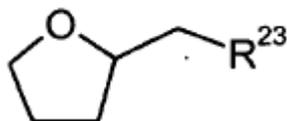
50 Preferidos son compuestos monohidroxi **F** de la fórmula (IX) con un grupo metilo, etilo, i-propilo o n-butilo, especialmente con un grupo metilo como sustituyente  $\text{R}^{14}$  así como con  $z = 0$ . Preferentemente,  $\text{R}^{11}$  representa, independientemente entre sí, un grupo alquileo- $\text{C}_2$ , y  $\text{R}^{12}$ , independientemente entre sí, un grupo alquileo- $\text{C}_3$ . Preferentemente, en el caso de **F** se trata de un polimerizado mixto de óxido de etileno/óxido de propileno, de modo más preferido de un polietilenglicol terminado unilateralmente por un grupo final.

También son igualmente posibles mezclas de varios compuestos diferentes del grupo **F**. Así, se pueden mezclar, por ejemplo, polietilenglicoles terminados unilateralmente con grupos finales, de diferentes pesos moleculares, o se pueden

utilizar, por ejemplo, mezclas de polietilenglicoles terminados unilateralmente con grupos finales, con polímeros mixtos de óxido de etileno u óxido de propileno terminados unilateralmente con grupos finales, o polipropilenglicoles terminados unilateralmente con grupos finales. Preferentemente, el polialquilenglicol se termina unilateralmente con un grupo metilo final. Como hidroxicompuesto **F** se prefiere particularmente polietilenglicol-monometiléter.

- 5 Por "terminado por grupos finales no reactivos bajo las condiciones de reacción habituales" se entiende en el sentido de la invención que, en lugar de los grupos funcionales reactivos para la esterificación o amidación, existen grupos que ya no están capacitados para reaccionar. Las condiciones habituales de reacción son las conocidas por experto en la materia para esterificaciones y amidaciones. En el caso de compuestos "finalizados unilateralmente" sólo un lado no está ya capacitado para reaccionar.
- 10 El peso molecular del al menos un hidroxicompuesto **F** de la fórmula (IX) es aproximadamente 120-20.000 g/mol, en especial aproximadamente 250-10.000 g/mol. En una forma de ejecución preferida el compuesto monohidroxi **F** es un polialquilenglicol terminado unilateralmente con un grupo final, especialmente polietilenglicol o polipropilenglicol con un peso molecular  $M_w$  de 300 a 10.000 g/mol, especialmente de 500 a 5.000 g/mol, preferentemente de 800 a 3.000 g/mol. Especialmente adecuado es también una mezcla de polialquilenglicoles terminados unilateralmente con grupos finales, con diferente peso molecular, por ejemplo la mezcla de polialquilenglicoles con un peso molecular de 1.000 g/mol con polialquilenglicoles con un peso molecular de 3.000 g/mol.
- 15

El compuesto **G** de tetrahidrofurfurilo (THF) presenta la fórmula (X).



(X)

- 20 En este caso,  $R^{23}$  representa, independientemente entre sí,  $-NH_2$ ,  $-(R^{17})_q-NH_2$ ,  $-OH$  ó  $(R^{18})_s-OH$ , y  $R^{17}$  y  $R^{18}$  representan en cada caso, independientemente entre sí, un grupo alquileo ( $C_1-C_{12}$ ) o uno o varios grupos oxialquileo ( $C_2-C_4$ ) con una sucesión en cualquier secuencia posible. El índice  $q$ , independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que  $R^{17}$  sea un grupo alquileo ( $C_1-C_{12}$ ), y presenta respectivamente el valor 1 – 150 en caso de que  $R^{17}$  sea uno o varios grupos oxialquileo ( $C_2-C_4$ ). El índice  $s$ , independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que  $R^{18}$  sea un grupo alquileo ( $C_1-C_{12}$ ), y presenta respectivamente el valor 1 – 150 en caso de que  $R^{18}$  sea uno o varios grupos oxialquileo ( $C_2-C_4$ ).  $R^{23}$  representa preferentemente  $-NH_2$  u  $-OH$ , de modo particularmente preferido  $-OH$ .
- 25

Ejemplos de tales compuestos **G** THF son alcohol tetrahidrofurfúrico, tetrahidrofurfuril-amina o tetrahidrofurfuril-(poli)alquilenglicol. Tales compuestos se pueden obtener comercialmente, por ejemplo en Fluka, Suiza. Diferentes compuestos THF alcoxilados se pueden adquirir en sociedades especializadas en alcoxilaciones.

- 30 Buenos resultados se consiguieron si como compuesto THF **G** se empleó THF-OH ó THF-NH<sub>2</sub>. Muy particularmente se prefiere THF-OH.

- Adicionalmente con el compuesto monohidroxi **F** y el compuesto de tetrahidrofurfurilo **G** se emplea eventualmente en el primer procedimiento y eventualmente en el segundo un aminocompuesto **H**. Por ello, junto a la formación de grupos éster tiene lugar la formación de grupos amida. Si la preparación del polímero **P** tiene lugar según el primer procedimiento, por la denominada reacción polímero- análoga, el aminocompuesto **H** presenta preferentemente un punto de ebullición y un punto de llama situados por encima de la temperatura de reacción del ácido policarboxílico con el compuesto monohidroxi **F**. Además de esto, el aminocompuesto **H** no presenta preferentemente grupos hidroxilo algunos.
- 35

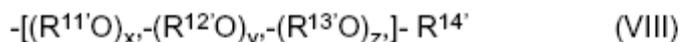
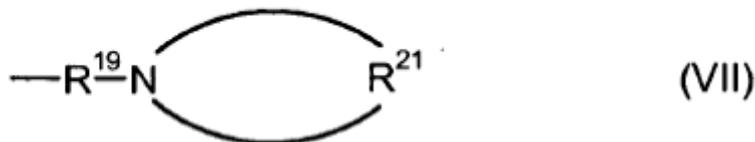
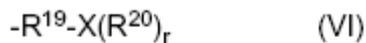
Ejemplos típicos de estos aminocompuestos **H** se pueden representar por la fórmula (XI)

- 40  $R^9-NH-R^{10}$  (XI)

Por un lado,  $R^9$  y  $R^{10}$  pueden formar juntos un anillo, el cual contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre o más átomos de nitrógeno.

Ejemplos de estos aminocompuestos **H** son especialmente 9H-carbazol, indolín o imidazol.

- 45 Por otro lado,  $R^9$  y  $R^{10}$ , independientemente entre sí, pueden representar H, un grupo alquilo ( $C_8-C_{20}$ ), un grupo cicloalquilo ( $C_5-C_9$ ), un grupo aralquilo ( $C_7-C_{12}$ ) o un compuesto de la fórmula (VI), (VII) o (VIII).



5  $R^{19}$  representa en este caso, independientemente entre sí, un grupo alquileo, preferentemente un grupo alquileo ( $C_1$ - $C_4$ ), y  $R^{20}$ , independientemente entre sí, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ . X es, independientemente entre sí, un S, O ó N, siendo  $r = 1$  en caso de  $X = S$  u O, y  $r = 2$  en caso de  $X = N$ .  $R^{21}$  representa un grupo alquileo con eventualmente heteroátomos y forma con el átomo de nitrógeno un anillo de 5 a 8 miembros, especialmente un anillo de 6 miembros.

Los sustituyentes  $R^{11'}$ ,  $R^{12'}$ ,  $R^{13'}$  y  $R^{14'}$  y respectivamente los índices  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  presentan independientemente entre sí los mismos significados como los definidos ya anteriormente.

10 Ejemplos de tales aminocompuestos **H** son dioctilamina, diestearilamina, diamina de grasa de sebo, aminas grasas tales como estearilamina, amina de grasa de coco, octadecilamina, amina de grasa de sebo, oleilamina; 3-butoxi-propilamina, bis(2-metoxietil)-amina;  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-polioxietileno,  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-polioxipropileno, copolímero de  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-oxietileno-oxipropileno.

15 Preferentemente, el aminocompuesto **H** es una monoamina primaria. Particularmente preferidos como monoaminocompuestos **H** son los copolímeros de  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-oxietileno-oxipropileno tales como, por ejemplo, Jeffamin® M 2070, o  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-polioxietileno, así como otras monoaminas producidas, por ejemplo, por la sociedad Huntsman bajo el nombre Jeffaminas® de la serie M, así como mezclas de ellos. Muy preferidos son los copolímeros de  $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -amino-oxietileno-oxipropileno. Tales monoaminocompuestos **H** se pueden obtener, por ejemplo, por polimerización de óxido de etileno y/u óxido de propileno iniciada con alcohol, seguida de la conversión del grupo alcohol terminal en un grupo amino.

20 Como compuesto ulterior **J** se prefiere un compuesto que pueda entrar en una reacción con el ácido policarboxílico o el análogo del ácido policarboxílico. Ejemplos de un compuesto **J** son otras aminas u alcoholes, por ejemplo un alquil( $C_6$ - $C_{20}$ )- alcohol u otra mono- o di-amina. Se pueden emplear también varios compuestos **J** diferentes.

25 La reacción del ácido policarboxílico o del análogo del ácido policarboxílico con al menos un compuesto monohidroxi **F** de la fórmula (IX) y al menos un compuesto de tetrahydrofurfurilo **G** de la fórmula (X) y eventualmente con al menos un aminocompuesto **H** de la fórmula (XI) y eventualmente con al menos un compuesto **J** ulterior, para dar el polímero **P**, tiene lugar típicamente en la reacción polímero-análoga, de manera que al ácido policarboxílico o al análogo del ácido policarboxílico se añade bajo agitación al menos un compuesto monohidroxi **F** y se calienta hasta la temperatura de reacción. La mezcla se sigue agitando a la temperatura de reacción indicada anteriormente, se añade al menos el compuesto de tetrahydrofurfurilo **G** de la fórmula (X) y se hace reaccionar eventualmente bajo vacío o mediante el paso de una corriente gaseosa por encima o a través de la masa de reacción. La temperatura para esta reacción está comprendida, por ejemplo, entre 140°C y 200°C. Pero también es posible la reacción a temperaturas entre 150°C y 175°C. En el caso de que se emplee un aminocompuesto **H**, su adición puede tener lugar simultáneamente con el compuesto monohidroxi **E** o también en un momento posterior durante esta etapa de reacción.

35 En una forma de ejecución preferida, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación, especialmente de un ácido. En el caso de un ácido de este tipo se trata preferentemente de ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fosfórico o ácido fosforoso. Se prefiere ácido sulfúrico.

La separación del agua de la mezcla de reacción se puede efectuar a presión atmosférica pero también a vacío. También se puede pasar un gas por encima o a través de la mezcla de reacción. Como corriente gaseosa se puede utilizar aire o nitrógeno.

40 La reacción se puede seguir a través de la medición del índice de acidez, por ejemplo por titulación y, en caso de un índice de acidez deseado, se puede interrumpir de modo que se alcance la relación deseada de ácido carboxílico a grupos éster o, respectivamente, grupos amida. La reacción se interrumpe eliminando el vacío y enfriando.

En una forma de ejecución preferida, se esterifica un ácido polimetacrílico con un polietilenglicol, el cual termina unilateralmente con un grupo metoxi, y se hace reaccionar con un compuesto de tetrahidrofurfurilo, especialmente un THF-alcohol o THF-amina.

5 En un segundo procedimiento, en una primera etapa se forman junto a grupos éster y eventualmente grupos amida también grupos anhídrido conforme a la denominada reacción polímero-análogo y, en una segunda etapa, los grupos anhídrido formados en la primera etapa reaccionan total o parcialmente con un aminocompuesto para dar una amida. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en el documento WO2005/090416A1.

La primera etapa tiene lugar preferentemente como en el procedimiento de preparación descrito para la reacción polímero-análogo.

10 En caso de que en la primera etapa del segundo procedimiento se utilicen ya aminocompuestos, son preferidos especialmente los aminocompuestos como los que se describieron para el aminocompuesto **H**.

El aminocompuesto **H** presenta en este caso un punto de ebullición y un punto de llama situados por encima de la temperatura de reacción de la primera etapa. Además de esto, el aminocompuesto **H** no puede contener grupos hidroxilo algunos.

15 En la primera etapa no se utilizan preferentemente aminas.

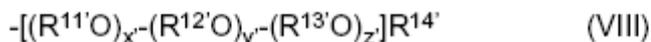
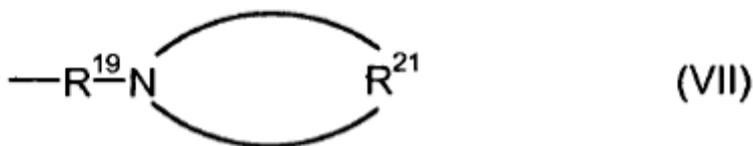
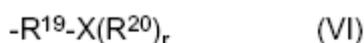
En una segunda etapa del segundo procedimiento el polímero formado en la primera etapa, el cual presenta grupos anhídrido junto a grupos éster y eventualmente grupos amida, se hace reaccionar con un aminocompuesto **H'** a una temperatura claramente inferior a 100°C, preferentemente inferior a 60°C, de preferencia inferior a 40°C, para dar amida. La reacción tiene lugar preferentemente entre 10°C y 60°C, particularmente preferido entre 15°C y 40°C y, aún más preferentemente entre 20°C y 30°C: Esta reacción se puede realizar en condiciones cuidadosas y no requiere vacío, de modo que también se pueden emplear aminocompuestos **H'** con un bajo punto de ebullición o, también, aminocompuestos **H'**, los cuales además del grupo amino contienen también grupos hidroxilo.

20 Si la preparación del polímero **P** tiene lugar según este segundo procedimiento, se pueden obtener típicos ejemplos de aminocompuestos **H'** adecuados para la segunda etapa, por la fórmula (XI').

25  $R^{9''}-NH-R^{10''}$  (XI')

Por un lado,  $R^{9''}$  y  $R^{10''}$  pueden formar juntos un anillo que contenga eventualmente átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno. Ejemplos de estos aminocompuestos **H'** son especialmente 9H-carbazol, indolina, piperidina, morfolina, pirrolidina, 1,3-tiazolidina, 2,3-dihidro-1,3-tiazol, imidazol. Particularmente adecuada es morfolina.

30 Por otro lado,  $R^{9''}$  y  $R^{10''}$  pueden representar, independientemente entre sí, H, un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo cicloalquilo(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), un grupo aralquilo(C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo hidroxialquilo, especialmente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH ó CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub> o un compuesto de la fórmula (VI), (VII) o (VIII).



35  $R^{19}$ , representa en este caso, independientemente entre sí, un grupo alquilo, preferentemente un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y  $R^{20}$ , independientemente entre sí, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y X es, independientemente entre sí, un S, O ó N, en donde r = 1 en caso de que X = S u O, ó r = 2 en caso de X = N.  $R^{21}$  representa un grupo alquilo con eventualmente heteroátomos y forma con el átomo de nitrógeno un anillo de 5 a 8 miembros, especialmente un anillo de 6 miembros.

Los sustituyentes  $R^{11'}$ ,  $R^{12'}$  y  $R^{14'}$ , respectivamente los índices x', y', z' presentan independientemente entre sí los mismos significados como los definidos ya anteriormente.

Como grupo hidroxilo preferido es el grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH ó CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>.

Aminocompuestos adecuados **H'** son por ejemplo amoniaco, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, dietilamina, dibutilamina, dihexilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina y ciclooctilamina, diciclohexilamina, 2-fenil-etilamina, bencilamina, xililamina; N,N-dimetil-etilendiamina, N,N-dietil-etilendiamina, 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina), N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dietil-1,3-propanodiamina, N,N,N',-trimetiletilendiamina, 2-metoxi-etilamina, 3-metoxi-propilamina; etanolamina, isopropanolamina, 2-aminopropanol, dietanolamina, diisopropanolamina, N-isopropil-etanolamina, N-etil-etanolamina, N-butil-etanolamina, N-metil-etanolamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol; 1-(2-aminoetil)-piperazina, 2-morfolino-etilamina, 3-morfolino-propilamina.

De modo particularmente preferido, el aminocompuesto **H'** se selecciona del grupo que comprende morfolina, 2-morfolin-4-il-etilamina, 2-morfolin-4-il-propilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, etanolamina, dietanolamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, diciclohexilamina, bencilamina, 2-fenil-etilamina, N-(2-hidroxietil)etilendiamina, así como otras aminas como las comercializadas, por ejemplo, por la sociedad Huntsman bajo el nombre Jefifaminas® de la serie M, así como mezclas de ellos.

En un tercer procedimiento de preparación, el polímero **P** se prepara por polimerización radicalaria. La vía de la polimerización radicalaria es el método más común, sin embargo en el caso de compuestos especiales se dificulta por la disponibilidad comercial de los correspondientes monómeros y por la necesidad de un control complejo del proceso.

Por tanto, la invención se refiere adicionalmente a un polímero **P** que es obtenible por la reacción de polimerización en presencia de al menos un formador de radicales, de

(a) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado **M** o un análogo de un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado, con

(b) al menos un derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **K**, de la fórmula (XIII);



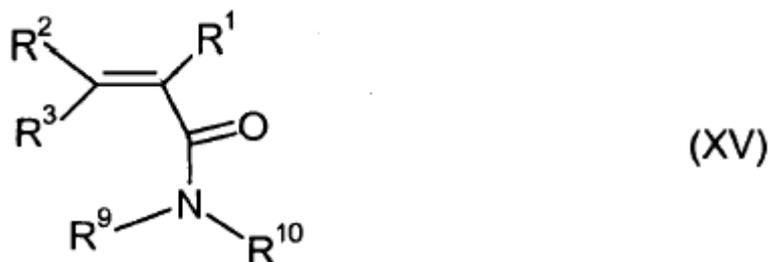
y

(c) al menos un segundo derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **L**, de la fórmula (XIV);



25 y eventualmente

(d) al menos un tercer derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **N**, de la fórmula (XV);



y eventualmente

(e) al menos un ulterior compuesto etilénicamente insaturado **Q**.

30 En la preparación por polimerización radicalaria los monómeros individuales se emplean preferentemente en una cantidad de 5 a 95% en moles, preferentemente 20 a 80% en moles de al menos un ácido mono- o di-carboxílico **M**, 1 a 90% en moles, preferentemente 15 a 70% en moles de al menos un derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **K**, de la fórmula (XIII), 0,001 a 10% en moles, preferentemente 0,01 a 6% en moles, especialmente preferido 0,1 a 5% en moles de al menos un segundo derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **L**, de la fórmula (XIV), eventualmente 0 a 30% en moles, preferentemente 0 a 1% en moles de al menos un tercer derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **N** de la fórmula (XV), y eventualmente 0 a 30% en moles, preferentemente 0 a 1%

en moles de al menos un ulterior compuesto etilénicamente insaturado **Q**, referidos en cada caso a la cantidad total de moles de los monómeros **M**, **K**, **L**, **N** y **Q**.

Los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  presentan respectivamente, independientemente entre sí, los mismos significados que los descritos ya anteriormente para las fórmulas (II), (III) y respectivamente (IV).

- 5 El ácido mono- o di-carboxílico **M** etilénicamente insaturado o el análogo del ácido mono- o di-carboxílico insaturado es preferentemente ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido mesacónico o ácido crotónico, especialmente ácido acrílico o ácido metacrílico. Particularmente preferido es el ácido metacrílico. Por análogo de un ácido mono- o di-carboxílico se entienden en el sentido de la presente invención sales de ácido, halogenuros de ácido, anhídridos de ácido y ésteres de ácido, en particular ésteres alquílicos de ácido.
- 10 El al menos un derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **K** de la fórmula (XIII) es preferentemente un éster de ácido carboxílico, particularmente preferido un éster de ácido acrílico o un éster de ácido metacrílico. Ejemplos de tales ésteres son los polialquilenglicol(meta)acrilatos. Se pueden utilizar varios monómeros de la fórmula (XIII) con diferentes sustituyentes  $R^5$  combinados entre sí. Es preferida, por ejemplo, la utilización conjunta de polialquilenglicoles, especialmente de polietilenglicoles, con diferente peso molecular.
- 15 El segundo derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **K**, de la fórmula (XIV) es un derivado de ácido carboxílico que contiene al menos un compuesto de tetrahidrofurfurilo. El compuesto de tetrahidrofurfurilo es preferentemente un éster de tetrahidrofurfurilo o una amida de tetrahidrofurfurilo. Particularmente preferidos son ésteres o amidas, especialmente ésteres del ácido acrílico o metacrílico. Especialmente adecuado es el tetrahidrofurilmetacrilato.
- 20 El tercer derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **N** de la fórmula (XV) es una amida de ácido carboxílico. Como amidas de ácido carboxílico adecuadas se pueden emplear amidas de ácidos mono- o di-carboxílicos etilénicamente insaturados con aminocompuestos **H'** de la fórmula (VIII'), especialmente de monoaminocompuestos **H** de la fórmula (VIII). Particularmente preferidas son amidas del ácido (meta)acrílico, especialmente las polioxialquilenmonoamidas. Amidas monómeras preferidas particularmente son las alquilpolialquilenglicol (meta)acrilamidas, particularmente preferida es la metilpolietilenglicol(meta)acrilamida, la metilpolietilenglicol polipropilenglicol-(meta)acrilamida o la metilpolipropilenglicol(meta)acrilamida. Ejemplos de amidas de ácidos carboxílicos insaturados de aminas de la fórmula (VIII') son preferentemente mono- o di-hidroxietil(meta)acrilamida, mono- o di-hidropropil (meta)acrilamida, mono- o di-ciclohexil(meta)acrilamida ó N-alquil,-N-hidroxietil(meta)acrilamida ó N-alquil,-N-hidroxipropil (meta)acrilamida.
- 25 Se pueden utilizar una o varias de estas amidas de ácidos carboxílicos insaturados.
- 30

El polímero **P** encuentra aplicación en diferentes sectores, especialmente en la tecnología del cemento y hormigón o en la tecnología del yeso. El polímero **P** dispone de propiedades particularmente buenas como agente dispersante, especialmente como fluidificante, para composiciones de cemento que fraguan hidráulicamente, es decir que la mezcla resultante presenta un comportamiento a la fluencia considerablemente mayor en comparación con una composición sin agente dispersante, sin que la solidificación se retrase claramente. El comportamiento a la fluencia se mide típicamente por la medida del escurrimiento. Por otro lado, se pueden conseguir mezclas que a igual comportamiento a la fluencia requieren significativamente menos agua, de modo que las propiedades mecánicas de la composición fraguada hidráulicamente, endurecida, se han incrementado fuertemente.

- 35 En particular, el polímero **P** es adecuado para la utilización como fluidificante para composiciones de fraguado hidráulico, en particular para hormigón, morteros o yeso. Así mismo, el polígono **P** es adecuado como agente dispersante para dispersiones acuosas.
- 40

Como sistemas o composiciones de fraguado hidráulico se pueden utilizar básicamente todas las sustancias de fraguado hidráulico conocidas por el experto en hormigones. En particular se trata aquí de aglomerantes hidráulicos como, por ejemplo, cementos Portland o cementos de fusión de arcilla y respectivamente de sus mezclas con cenizas volantes, microsílíce, escorias, arenas de plantas metalúrgicas y rellenos de piedra caliza. Otras sustancias de fraguado hidráulico en el sentido de la presente invención son yeso, en forma de anhídrido o semihidrato y de cal viva. Como composición de fraguado hidráulico se prefiere el cemento. También son posibles aditivos como arena, grava, piedras, harina de cuarzo, gredas, igualmente como aditivos de componentes habituales tales como otros fluidificantes del hormigón, por ejemplo lignosulfonatos, condensados sulfonados de naftalina-formaldehído, condensados sulfonados de melamina-formaldehído o policarboxilato-éter, agentes acelerantes, inhibidores de corrosión, agentes retardantes, reductores de contracción, desespumantes o formadores de poros.

- 45 Para su uso conforme a la invención el polímero **P** se puede utilizar tanto en forma líquida como también en forma sólida, tanto solo o como componente de un aditivo, en particular de un agente dispersante o de un fluidificante. Por consiguiente, la invención se refiere además a un aditivo en forma líquida o sólida, que comprende al menos un polímero **P** conforme a la invención.
- 50
- 55

El aditivo puede contener un único polímero **P** o una mezcla de varios polímeros **P** distintos. Pero también se pueden utilizar polímeros **P** con otros agentes dispersantes o fluidificantes. El aditivo puede contener también otros

componentes. Ejemplos de otros componentes son disolventes o aditivos tales como otros fluidificantes, por ejemplo lignosulfonatos, condensados sulfonados de naftalina-formaldehído, condensados sulfonados de melamina-formaldehído o policarboxilato-éter (PCE), acelerantes, retardantes, reductores de contracción, desespumantes o espumantes.

- 5 Además, el fluidificante o el agente dispersante, según el procedimiento de obtención o el control de la reacción, puede contener, además del polímero **P**, compuestos libres de los materiales de partida, en particular compuestos monohidroxi libres como, por ejemplo, polialquilenglicol, en particular polietilenglicol libre.

- 10 En caso de que se utilice el polímero **P** en forma líquida, se utiliza para la reacción preferentemente un disolvente. Disolventes preferentes son, por ejemplo, hexano, tolueno, xilol, metilciclohexano, ciclohexano o dioxanos, así como alcoholes, en particular etanol o isopropanol y agua, siendo el agua el disolvente generalmente preferido.

- 15 El polímero **P** también puede estar presente en estado de agregación sólido. Por polímeros en estado de agregación sólido se entienden en el sentido de la invención polímeros que a temperatura ambiente se encuentran en estado de agregación sólido y son, por ejemplo, polvos, escamas, pellets, granulados o placas y en dicha forma se pueden transportar y almacenar sin problemas. En este caso el polímero **P** se puede transformar en su preparación directamente en estado de agregación sólido o se prepara en primer lugar en forma líquida y, a continuación, se transforma, por ejemplo, en forma de polvo, por ejemplo, por secado por pulverización con ayuda de coloides protectores o de otros agentes auxiliares del secado.

- 20 En caso de que la amina conforme al segundo procedimiento se añada primeramente en una segunda etapa, se puede disponer previamente la amina, por ejemplo, en un disolvente, preferentemente agua, y se le puede añadir bajo agitación el producto procedente de la primera etapa de la reacción como polímero fundido o bien en forma sólida, por ejemplo como polvo o en forma de escamas o de un granulado. En el caso de utilizar disolvente en la segunda etapa se puede, si así se desea, retirar de nuevo el disolvente, por ejemplo aplicando vacío y/o calor, o se puede diluir aún más. También es posible que la amina se encuentre en estado de agregación sólido o se presenta en o sobre un material de soporte.

- 25 En un aspecto más, la presente invención se refiere a una mezcla que contiene un aglomerante, la cual comprende al menos un aglomerante que fragua hidráulicamente y al menos un polímero **P** conforme a la invención. Como aglomerantes entran en consideración, por ejemplo, cemento, en particular cementos Portland o cementos de fusión de arcilla y respectivamente sus mezclas con cenizas volantes, microsílíce, escorias, arenas de plantas metalúrgicas y rellenos de piedra caliza o cal viva, un polvo hidráulico latente, polvo microscópico inerte o yeso. Dentro del término "yeso" se incluye cualquiera de las formas de yeso conocidas, en particular sulfato de calcio- $\alpha$  semihidratado, sulfato de calcio- $\beta$  semihidratado o sulfato de calcio anhidro. Como mezclas que contienen aglomerante entran en consideración preferentemente composiciones de hormigón o composiciones de yeso.

- 30 Por otra parte, la mezcla puede contener otros aditivos, como arena, grava, piedras, harina de cuarzo, gredas, así mismo, como aditivos, los componentes habituales tales como otros fluidificantes, por ejemplo lignosulfonatos, condensados sulfonados de naftalina-formaldehído, condensados sulfonados de melamina-formaldehído o policarboxilato-éter (PCE), acelerantes, retardantes, reductores de contracción, desespumantes o espumantes.

- 35 Para conseguir el efecto deseado, el polímero **P** se utiliza preferentemente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso referido al peso de aglomerante. También se pueden utilizar varios polímeros **P** mezclados, para conseguir el efecto deseado.

- 40 En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla que contiene un aglomerante, en el cual el al menos un polímero **P** se añade al aglomerante por separado o como aditivo previamente mezclado, en forma sólida o líquida.

- 45 La adición del polímero **P** es especialmente adecuada en forma sólida. Así pues, el polímero **P** en estado de agregación sólido puede ser un componente de una composición de cemento, de una denominada composición seca, que es adecuada para almacenamiento durante largo tiempo y típicamente se almacena empaquetada en sacos o en silos, y se utiliza. Una mezcla seca de esta clase se puede utilizar también después de largo tiempo de almacenamiento y presenta una buena capacidad de fluencia. El polímero **P** también se puede añadir a una composición habitual de hormigón o a una composición de yeso con, o un poco antes, o un poco después de la adición del agua. En este caso, se ha mostrado como especialmente adecuada la adición del polímero **P** en forma de una solución o dispersión en agua, particularmente como agua de preparación o como parte del agua de preparación. La preparación de la solución o dispersión acuosa tiene lugar añadiendo agua en la obtención del polímero **P** o por mezclado posterior del polímero **P** con agua. Típicamente, la proporción de polímero **P** es en este caso 10 a 90% en peso, en particular 20 a 50% en peso, referido al peso de solución o dispersión acuosa. Según la clase de polímero **P** se forma una dispersión o una solución. Es preferible una solución.

- 55 El polímero **P** conforme a la invención puede ser un componente de una composición acuosa que permanece estable durante un largo tiempo de almacenamiento o puede ser un componente de una composición de fraguado hidráulico. Como componente de una composición de fraguado hidráulico el polímero **P** se puede añadir a una composición habitual de fraguado hidráulico con, o poco antes de, o poco después de, la adición del agua. En este caso ha resultado

particularmente adecuada la adición del polímero **P** en forma de una solución o dispersión acuosa, en particular como agua de preparación o como parte del agua de preparación.

- 5 El polímero **P** dispone de propiedades especialmente buenas como fluidificante para composiciones de fraguado hidráulico, en particular para composiciones cementosas, es decir que para las proporciones de agua/cemento (A/C) habituales en la tecnología del cemento y del hormigón la masa resultante muestra un comportamiento a la fluencia significativamente mejor en comparación con las composiciones sin el fluidificante. El comportamiento a la fluencia se mide habitualmente por medio de la medida del escurrimiento. Por otra parte, se pueden conseguir mezclas que a igual comportamiento a la fluencia necesitan significativamente menos agua, de modo que las propiedades mecánicas de la composición totalmente fraguada hidráulicamente están fuertemente incrementadas.
- 10 Es también sorprendente, que el polímero **P** conforme a la invención tanto en composiciones de hormigón, como también en composiciones de yeso, muestre buenas propiedades fluidificantes.

### Ejemplos

#### 1. Prescripción para la preparación del polímero **P-1** conforme a la invención, preparado por reacción polímero-análoga

- 15 En un matraz redondo con agitador mecánico (dispositivo de agitación IKA®), termómetro, tubo de introducción de aire y puente de destilación se dispusieron previamente 240 g de una solución acuosa al 40 por cien (corresponde aproximadamente a 1 mol de unidades de ácido) de ácido polimetacrílico (PMAS, con un peso molecular medio  $M_w$  de aproximadamente 4500 g/mol) y 2,5 g de un ácido sulfúrico al 50%. La mezcla se calentó a 50°C y se añadieron 360 g de polietilenglicol-monometiléter (MPEG, con un peso molecular medio  $M_w$  de aproximadamente 1000 g/mol). La mezcla de reacción se calentó bajo corriente de  $N_2$  a 175°C. El agua contenida en la mezcla, así como el agua de reacción se separaron por destilación de forma continua bajo corriente de  $N_2$ . Al alcanzar la temperatura se añadieron a la mezcla de reacción 4,0 g de una solución acuosa al 50% de lejía de sodio y 4,0 g de alcohol tetrahidrofurfúrico (THF-OH, obtenible en Fluka, Suiza), y se aplicó un vacío de 80 mbar. Al cabo de 2½ se alcanzó la reacción total. La masa fundida de polímero se vertió, a elección, en cápsulas de aluminio de aproximadamente 100 mm de diámetro y aproximadamente 7 mm de altura y se dejaron solidificar o, también, después de enfriar a <100°C, se les añadió 475 g de agua para obtener una solución de polímero al 50%.

- 25 Los polímeros **P-2** a **P-12** se prepararon del mismo modo que el polímero **P-1** con los productos de partida indicados en la **Tabla 1**. En este caso, como ácido policarboxílico se utilizó el ácido polimetacrílico (PMAS, con un peso molecular medio  $M_w$  de aproximadamente 4500 g/mol) como solución acuosa al 40%; como compuesto monohidroxilo **F** conforme a la fórmula (IX) se utilizó polietilenglicol-monometiléter con un peso molecular medio  $M_w$  de aproximadamente 1.000 g/mol (MPEG-1000), y como compuesto de tetrahidrofurfurilo **G** conforma a la fórmula (X) se utilizó alcohol tetrahidrofurfúrico (THF-OH) o tetrahidrofurfuril-amina (THF-NH<sub>2</sub>) o tetrahidrofurfuril-polietilenglicol con un peso molecular medio  $M_w$  de aproximadamente 200 g/mol, 1.000 g/mol o 2.000 g/mol (THF-glicol 200, THF-glicol 1000, THF-glicol 2000). Los compuestos THF se pueden obtener por ejemplo en Fluka, Suiza. Como aminocompuesto **H** conforme a la fórmula (XI) se utilizó Jeffamine® M-2070 (Jeffamine®), obtenible en Huntsman.

- 35 **Tabla 1:** Polímeros **P-1** a **P-12** conformes a la invención. Las cantidades se de las unidades individuales se indican en % en moles, referidas a la cantidad total de moles de todas las unidades del polímero. Abreviaturas utilizadas: PMAS = ácido polimetacrílico; MPEG-1000 = polietilenglicol-monometiléter con un peso molecular medio  $M_w$  de 1000 g/mol; THF = tetrahidrofurfurilo.

Polímero	PMAS (% en moles)	Compuesto F (MPEG-1000, % en moles)	THF Compuesto G	% en moles THF Compuesto	Aminocompuesto H (Jeffamine® % en moles)
P-1	71,47	25,73	THF-OH	2,80	0
P-2	71,45	25,72	THF-NH <sub>2</sub>	2,83	0
P-3	72,46	26,09	THF-glicol 200	1,45	0
P-4	73,29	26,38	THF-glicol 1000	0,33	0
P-5	73,41	26,43	THF-glicol 2000	0,16	0
P-6	72,49	26,09	THF-OH	1,42	0
P-7	72,48	26,09	THF-NH <sub>2</sub>	1,43	0
P-8	72,99	26,28	THF-glicol 200	0,73	0
P-9	73,41	26,43	THF-glicol 1000	0,16	0
P-10	73,47	26,45	THF-glicol 2000	0,08	0
P-11	69,52	25,03	THF-OH	5,45	0
P-12	71,37	25,69	THF-OH	2,80	0,14

## 2. Prescripción para la preparación de polímero **P-13** conforme a la invención, preparado mediante polimerización radicalaria

En un matraz redondo de 2.000 ml con agitador mecánico, termómetro y refrigerante de reflujo se dispusieron previamente 8,8 g de hiperfosfito de sodio disueltos en 500 g de agua desionizada y se calentaron a 85-90°C. En cuanto se alcanzó la temperatura se añadieron dosificados en el espacio de 2 horas y al mismo tiempo, a través de diferentes bombas de dosificación, la mezcla del monómero constituida por 535 g de una solución acuosa al 50% de un éster de ácido metacrílico con polietilenglicol-monometiléter ( $M_w$  1000 g/mol), obtenible como Bisomer S10W en Cognis GmbH, Alemania), 63 g de ácido metacrílico, 4 g de metacrilato de tetrahidrofurfurilo (ambos obtenibles en Fluka, Suiza) y 200 g de agua y una solución de 2,4 g de peroxodisulfato de sodio en 100 g de agua. A continuación se dejó que continuara reaccionando a 85-90°C hasta que el ensayo del peróxido resultó negativo.

## 3. Ensayos del mortero

La eficacia de los polímeros conformes a la invención se ensayó en el mortero.

Composición de la mezcla del mortero (MM) : (grano máximo 8 mm)	Cantidad
Cemento (CEM I 42,5 suizo)	750 g
Relleno de piedra caliza	141 g
Arena 0-1 mm	738 g
Arena 1-4 mm	1107 g
Arena 4-8 mm	1154 g

Las arenas, el relleno y el cemento se mezclaron en seco durante 1 minuto en una mezcladora Hobart. En el espacio de 30 segundos se añadió el agua para la preparación, en la que se había disuelto 0,8% en peso, referido al cemento, de una solución acuosa al 30% de un polímero conforme a la invención y se siguió mezclando aún otros 2,5 minutos. La solución acuosa al 30% que contiene 30% en peso del polímero conforme a la invención contiene, además, aproximadamente 1% en peso de un desespumante. El tiempo de mezclado total en mojado era de 3 minutos. El valor agua/cemento (valor A/C) era 0,44. La medida del escurrimiento del mortero se determinó conforme a la norma EN 1015-3.

El ejemplo comparativo **V-1** es un fluidificante convencional a base de un éster de policarboxilato (PCE), tal como se describe en el ejemplo 3 en el documento EP0604676A1.

Tabla 2: medida del escurrimiento (ABM) en mm al cabo de 0,30, 60 y 90 minutos (min)

Polímero	ABM (mm)			
	0 min	30 min	60 min	90 min
<b>P-1</b>	225	215	216	213
<b>P-2</b>	202	194	194	194
<b>P-3</b>	220	210	203	204
<b>P-4</b>	208	195	188	188
<b>P-5</b>	205	192	192	193
<b>P-6</b>	205	195	192	195
<b>P-7</b>	204	186	190	186
<b>P-8</b>	213	203	198	196
<b>P-9</b>	206	198	194	192
<b>P-10</b>	212	192	194	190
<b>P-11</b>	196	196	200	194
<b>P-12</b>	190	185	178	178
<b>P-13</b>	238	216	212	198
<b>V-1</b>	178	138	132	126

Los resultados en la Tabla 2 muestran que los polímeros conformes a la invención presentan excelentes propiedades de fluidificación, comparados con los polímeros convencionales **V-1**. Estos muestran sobre todo los valores de la medida del escurrimiento al cabo de 30 a 90 minutos, es decir que la medida del escurrimiento se presenta relativamente constante a lo largo de 90 minutos. Se consiguieron resultados particularmente buenos con polímeros que se preparan a través de la reacción polímero-análoga y los cuales, como compuesto THF, utilizan THF-OH, por ejemplo los polímeros **P-1**, **P-6** y **P-11**. Igualmente excelentes resultados se consiguieron con un polímero preparado por la polimerización con un THF-metacrilato, por ejemplo el polímero **P-13**.

## 4. Comportamiento a la fluencia en el sulfato de calcio- $\alpha$ -semihidrato

Para una suspensión de yeso, el polímero se añadió a 120 g de agua en una cantidad definida en la Tabla 3, después se introdujeron diseminados 300 g de sulfato de calcio- $\alpha$ -semihidrato y se agitó durante 1 minuto a 1.000 rpm. La medida del escurrimiento se determinó al cabo de 2,5 y 10 minutos con el minicono con un diámetro de 50 mm y una

altura de 51 mm y aproximadamente 100 ml de contenido. Con el dispositivo de aguja Vicat según DIN 1168 se determinó el final del fraguado (final-F) según la norma EN 13279-2. El final del fraguado (final-F) se alcanza cuando la profundidad de penetración del cono de inmersión en la torta de yeso < 1 mm.

5 El ejemplos comparativo **V-2** es un fluidificante del yeso preparado a base de melamina, obtenible comercialmente (Melment® F15G de BASF).

Tabla 3: medida del escurrimiento (ABM) en mm y final del fraguado en minutos (min) y segundos (seg)

	Dosificación (% en peso referido al sulfato de calcio-α-semihidrato)	Final-F (min: seg)	ABM				
			2 min	5 min	10 min	15 min	20 min
<b>sin</b>		20:00	117	106	82	50	
<b>V-2</b>	0,2	32:00	178	178	175	170	155
<b>P-1</b>	0,1	30:16	181	178	176	167	155
<b>P-3</b>	0,1	24:30	177	175	165	101	
<b>P-4</b>	0,1	25:40	170	173	163	143	50
<b>P-5</b>	0,1	23:10	174	174	171	132	
<b>P-12</b>	0,1	23:30	174	179	166	127	
<b>P-13</b>	0,1	25:00	188	193	193	185	145

10 La Tabla 3 muestra que en la suspensión de yeso puro de sulfato de calcio-α-semihidrato la medida del escurrimiento y, por tanto, la capacidad de elaboración de las composiciones de yeso, las cuales contienen conforme a la invención los polímeros **P-1, P-3, P-4, P-5, P-12 ó P-13** es muy buena, sin retraso. El fluidificante del yeso (**V-2**) convencional basado en melamina, sólo con doble dosificación presenta la medida del escurrimiento alcanzada con los polímeros conformes a la invención. Además, el final del fraguado se retrasa frente a los polímeros conformes a la invención.

5: Comportamiento a la fluencia en el sulfato de calcio-β-semihidrato

15 Para una suspensión de yeso se dispusieron previamente 136 g de agua con el fluidificante en una dosificación indicada conforme a la Tabla 4, después, en el espacio de 15 segundos se añadieron diseminados 200 g de sulfato de calcio-β-semihidrato y la suspensión de yeso se dejó que formara lodo durante 45 segundos. A continuación, se removió intensamente con la mano durante 1 minuto. El minicono con un diámetro de 50 mm y una altura de 51 mm se llenó y tras 2 minutos y 15 segundos se determinó la medida del escurrimiento (ABM). Con el dispositivo de aguja de Vicat según DIN 1168 se determinó el inicio del fraguado (inicio-F) según la norma EN 13279-2. El final del fraguado (final-F) se alcanza cuando la profundidad de penetración del cono de inmersión en la torta de yeso < 1 mm.

Tabla 4: medida del escurrimiento (ABM) en mm e inicio del fraguado (inicio F) y final del fraguado (final F) en minutos (min) y segundos (seg)

	Dosificación (% en peso referido al sulfato de calcio-α-semihidrato)	Inicio-F (min:seg)	Final-F (min:seg)	ABM en mm tras 2:15 (min:seg)
sin		07:15	15:30	190
<b>P-1</b>	0,2	07:50	16:15	202
<b>P-2</b>	0,2	07:20	14:20	204
<b>P-3</b>	0,2	08:20	16:00	208
<b>P-4</b>	0,2	07:50	15:30	208
<b>P-5</b>	0,2	08:00	16:15	210
<b>P-12</b>	0,2	09:25	20:00	212
<b>P-13</b>	0,2	08:15	16:35	200
<b>V-1</b>	0,2	11:30	24:00	192
<b>V-2</b>	0,6	11:20	21:20	206

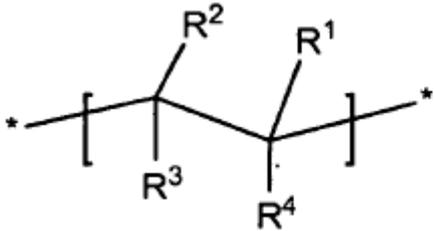
25 La Tabla 4 muestra que en la suspensión de yeso puro de sulfato de calcio-β-semihidrato la medida del escurrimiento y, por tanto, la capacidad de elaboración de las composiciones de yeso, las cuales contienen los polímeros conformes a la invención es muy buena, sin retraso. En el caso de los fluidificantes convencionales especialmente el inicio del fraguado y el final del fraguado se retrasa (**V-1, V-2**) frente a los polímeros utilizados conforme a la invención. Además, el fluidificante del yeso, que se basa en melamina (**V-2**) sólo con triple dosificación presenta la medida del escurrimiento alcanzada con los polímeros conformes a la invención.

30 Obviamente, la invención no se limita a los ejemplos de ejecución que se han presentado y descrito. Se entiende que las características de la invención anteriormente citadas, no sólo se pueden utilizar en la combinación indicada al respecto, sino que también en otras modificaciones, combinaciones y variaciones o en solitario, sin abandonar por ello el marco de la invención tal como se describe en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

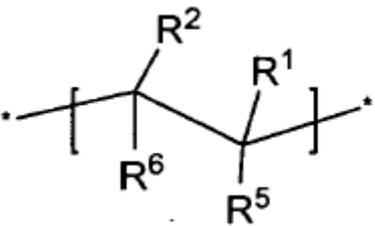
1. Polímero P que presenta grupos éster, el cual comprende

(a) al menos una unidad estructural A de la fórmula (I);



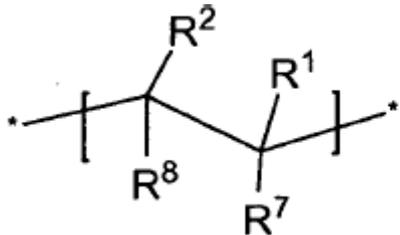
(I)

5 (b) al menos una unidad estructural B de la fórmula (II);



(II)

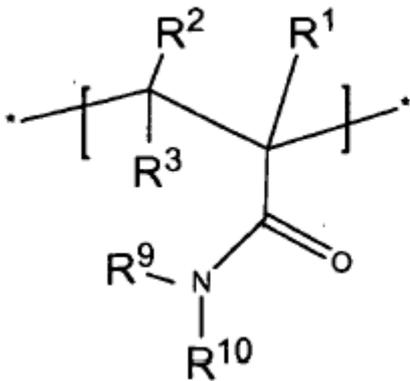
(c) al menos una unidad estructural C de la fórmula (III);



(III)

eventualmente

10 (d) al menos una unidad estructural D de la fórmula (IV);



(IV)

y eventualmente

(e) al menos una unidad estructural E ulterior;

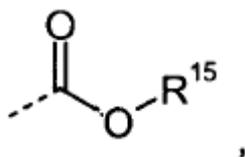
15 en donde R<sup>1</sup> representa, independientemente entre sí, H, CH<sub>2</sub>COOM o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, en donde R<sup>2</sup> representa, independientemente entre sí, H, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, COOM ó CH<sub>2</sub>COOM;

en donde R<sup>3</sup> representa, independientemente entre sí, H, CH<sub>3</sub>, COOM ó CH<sub>2</sub>COOM, y en donde R<sup>4</sup> representa, independientemente entre sí, COOM;

o en donde R<sup>3</sup> con R<sup>4</sup> forman un anillo de -CO-O-CO-;

5 en donde M representa H, un radical alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), un metal alcalino, un metal alcalinotérreo u otros átomos de metales bi- o tri-valentes, amonio, un grupo amonio orgánico o una mezcla de ellos;

en donde R<sup>5</sup> representa independientemente entre sí



en donde R<sup>15</sup> representa  $-(R^{11}O)_x-(R^{12}O)_y-(R^{13}O)_z-R^{14}$ ;

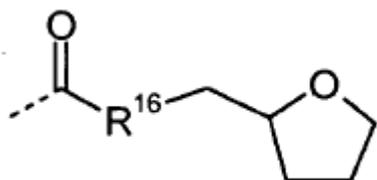
10 en donde R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup>, en cada caso independientemente entre sí, significan un grupo alquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) con una sucesión de las unidades (R<sup>11</sup>O)-, (R<sup>12</sup>O)- y (R<sup>13</sup>O)- en cualquier secuencia posible;

en donde R<sup>14</sup> representa H, un radical alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) o cicloalquilo, un radical alquilarilo(C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido;

en donde x, y, z, independientemente entre sí, presentan respectivamente los valores 0 – 250, y x+y+z = 3 – 250;

15 en donde R<sup>6</sup> representa, independientemente entre sí, H, CH<sub>3</sub>, COOM, CH<sub>2</sub>COOM o un sustituyente como el definido para R<sup>5</sup> ó R<sup>7</sup>;

en donde R<sup>7</sup> representa, independientemente entre sí, un radical de la fórmula (V);



(V)

en donde R<sup>16</sup>, independientemente entre sí, representa NH, -NH-(R<sup>17</sup>)<sub>q</sub>, O u  $-O-(R^{18})_s$ ,

20 en donde R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup>, en cada caso independientemente entre sí, representan un grupo alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) o uno o varios grupos oxialquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) con una sucesión en cualquier secuencia posible;

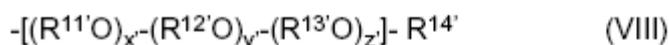
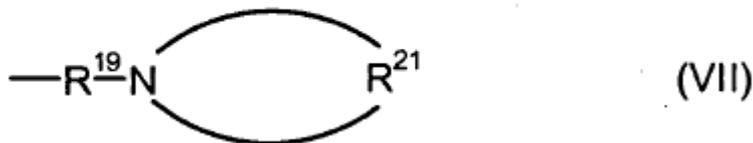
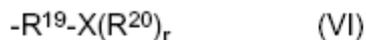
en donde q, independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que R<sup>17</sup> sea un grupo alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), y presenta respectivamente el valor 1 – 150 en caso de que R<sup>17</sup> sea uno o varios grupos oxialquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>);

25 en donde s, independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que R<sup>18</sup> sea un grupo alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), y presenta respectivamente el valor 1 – 150 en caso de que R<sup>18</sup> sea uno o varios grupos oxialquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>);

en donde R<sup>8</sup> representa, independientemente entre sí, H, CH<sub>3</sub>, COOM, CH<sub>2</sub>COOM o un sustituyente como el definido para R<sup>5</sup> ó R<sup>7</sup>;

30 en donde R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> forman juntos un anillo, el cual contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno;

o en donde R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> representan, independientemente entre sí, H, un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), un grupo cicloalquilo(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), un grupo aralquilo(C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo hidroxialquilo o un compuesto de la fórmula (VI), (VII) o (VIII),



en donde  $R^{19}$ , independientemente entre sí, representa un grupo alquileo, y  $R^{20}$ , independientemente entre sí, un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ), y X, independientemente entre sí, un S, O ó N, en donde  $r = 1$  en caso de que  $X = S$  u O, ó  $r = 2$  en caso de  $X = N$ ; en donde  $R^{21}$  es un grupo alquileo con eventualmente heteroátomos;

5 en donde  $R^{11'}$ ,  $R^{12'}$  y  $R^{13'}$ , en cada caso independientemente entre sí, significa un grupo alquileo ( $C_2-C_4$ ) con una sucesión de las unidades ( $R^{11'}O$ ), ( $R^{12'}O$ ) y ( $R^{13'}O$ ) en cualquier secuencia posible;

en donde  $R^{14'}$  representa un radical alquilo ( $C_1-C_{12}$ ) o un radical cicloalquilo, un radical alquilarilo ( $C_7-C_{20}$ ) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido; y

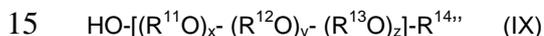
en donde  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  presentan cada uno, independientemente entre sí, los valores 0 – 100, y  $x' + y' + z' = 1 - 100$ .

10 2. Polímero **P** conforme a la reivindicación 1, obtenible o preparado por reacción polímero-análoga a la esterificación y eventualmente amidación de un ácido policarboxílico.

3. Polímero **P** conforme a la reivindicación 2, obtenible por la reacción de

(a) al menos un ácido policarboxílico o un análogo de ácido carboxílico; y

(b) al menos un compuesto monohidroxi **F** de la fórmula (IX)



en donde  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$ , en cada caso independientemente entre sí, significan un grupo alquileo ( $C_2-C_4$ ) con una sucesión de las unidades ( $R^{11}O$ ), ( $R^{12}O$ ) y ( $R^{13}O$ ) en cualquier secuencia posible;

en donde  $R^{14}$  representa un radical alquilo ( $C_1-C_{12}$ ) o cicloalquilo, un radical alquilarilo ( $C_7-C_{20}$ ) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido;

20 en donde x, y, z presentan respectivamente, independientemente entre sí, los valores 0 – 250, y  $x+y+z = 3 - 250$ ; y

(c) al menos un compuesto de tetrahidrofurfurilo **G** (THF) de la fórmula (X)



25 en donde  $R^{23}$  representa, independientemente entre sí,  $-NH_2$ ,  $-(R^{17})_q-NH_2$ ,  $-OH$  ó  $(R^{18})_s-OH$ ; en donde  $R^{17}$  y  $R^{18}$  representan en cada caso, independientemente entre sí, un grupo alquileo ( $C_1-C_{12}$ ) o uno o varios grupos oxialquileo ( $C_2-C_4$ ) con una sucesión en cualquier secuencia posible;

en donde q, independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que  $R^{17}$  sea un grupo alquileo ( $C_1-C_{12}$ ), y presenta respectivamente el valor 1 – 150 en caso de que  $R^{17}$  sea uno o varios grupos oxialquileo ( $C_2-C_4$ );

30 en donde s, independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que  $R^{18}$  sea un grupo alquileo ( $C_1-C_{12}$ ), y presenta respectivamente el valor 1 – 150 en caso de que  $R^{18}$  sea uno o varios grupos oxialquileo ( $C_2-C_4$ ); y eventualmente

(d) al menos un aminocompuesto **H** de la fórmula (XI)



y/o al menos un aminocompuesto **H'** de la fórmula (XI')

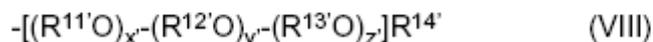
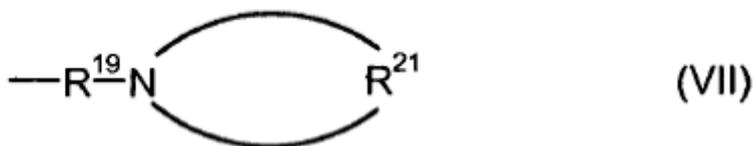
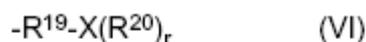


5 en donde  $R^{9'}$  y  $R^{10'}$  forman juntos un anillo, el cual eventualmente contiene átomos de oxígeno, azufre o más átomos de nitrógeno;

o en donde  $R^{9'}$  y  $R^{10'}$ , independientemente entre sí, representan H, un grupo alquilo(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), un grupo cicloalquilo(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), un grupo aralquilo(C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) o un compuesto de la fórmula (VI), (VII) ó (VIII),

en donde  $R^{9''}$  y  $R^{10''}$  forman juntos un anillo, el cual contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre o más átomos de nitrógeno;

10 o en donde  $R^{9''}$  y  $R^{10''}$  representan, independientemente entre sí, H, un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo cicloalquilo(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), un grupo aralquilo(C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo hidroxialquilo o un compuesto de la fórmula (VI), (VII) o (VIII).



15 en donde  $R^{19}$ , representa en este caso, independientemente entre sí, un grupo alquileo y  $R^{20}$ , independientemente entre sí, un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y X independientemente entre sí, es un S, O ó N, en donde r = 1 en caso de que X = S u O, ó r = 2 en caso de X = N; en donde  $R^{21}$  representa un grupo alquileo con eventualmente heteroátomos; en donde  $R^{11'}$ ,  $R^{12'}$  y  $R^{14'}$ , independientemente entre sí, significan un grupo alquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) con una sucesión de las unidades ( $R^{11'}O$ ), ( $R^{12'}O$ ) y ( $R^{13'}O$ ) en cualquier secuencia posible;

en donde  $R^{14'}$  representa un radical alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) o un radical cicloalquilo, un radical alquilarilo(C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido;

20 en donde  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  presentan independientemente entre sí, en cada caso los valores 0 -100, y  $x'+y'+z'= 1 - 100$ ; y eventualmente

(e) al menos un compuesto ulterior **J**.

25 4. Polímero **P** conforme a la reivindicación 3, **caracterizado porque** al menos el ácido policarboxílico o el análogo de un ácido policarboxílico se hace reaccionar con al menos un compuesto monohidroxi **F** de la fórmula (IX) y al menos con un compuesto de tetrahidrofurfurilo **G** de la fórmula (X) y eventualmente con al menos un aminocompuesto **H** de la fórmula (XI) y eventualmente al menos con un compuesto ulterior **J**, a una temperatura de hasta 200°C, de modo que se forman grupos anhídrido, y porque en una segunda etapa, los grupos anhídrido formados en la primera etapa se hacen reaccionar total o parcialmente con un aminocompuesto **H'** de la fórmula (XI') a temperaturas claramente inferiores a 100°C para dar amida.

30 5. Polímero **P** conforme a la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado porque** el análogo del ácido policarboxílico se selecciona del grupo de sales de ácido, halogenuros de ácido, anhídridos de ácido o ésteres de ácido.

6. Polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** el peso molecular de al menos el hidroxicompuesto **F** de la fórmula (IX) es aproximadamente 120-20.000 g/mol, en especial aproximadamente 250-10.000 g/mol.

35 7. Polímero **P** conforme a la reivindicación 1, obtenible o preparado mediante una reacción de polimerización radicalaria.

8. Polímero **P** conforme a la reivindicación 7, obtenible por la reacción de polimerización en presencia de al menos un formador de radicales, de

(a) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado **M** o un análogo de un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado, con

(b) al menos un derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **K**, de la fórmula (XIII);



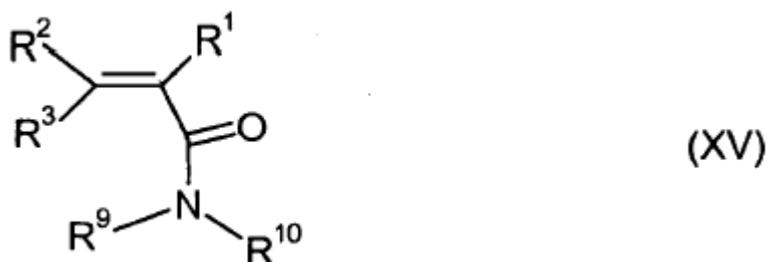
5 y

(c) al menos un segundo derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **L**, de la fórmula (XIV);



y eventualmente

(d) al menos un tercer derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado **N**, de la fórmula (XV);



10

y eventualmente

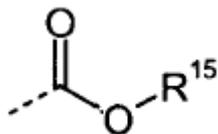
(e) al menos un ulterior compuesto etilénicamente insaturado **Q**.

en donde R<sup>1</sup> representa, independientemente entre sí, H, CH<sub>2</sub>COOM o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

15 en donde R<sup>2</sup> representa, independientemente entre sí, H, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, COOM ó CH<sub>2</sub>COOM;

en donde R<sup>3</sup> representa, independientemente entre sí H, CH<sub>3</sub>, COOM ó CH<sub>2</sub>COOM; en donde M representa H, un radical alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), un metal alcalino, un metal alcalinotérreo u otros átomos de metales bi- o tri-valentes, amonio, un grupo amonio orgánico o una mezcla de ellos;

en donde R<sup>5</sup> representa, independientemente entre sí,



20

en donde R<sup>15</sup> representa  $-(R^{11}O)_x-(R^{12}O)_y-(R^{13}O)_z-R^{14}$ ;

en donde R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup>, en cada caso independientemente entre sí, significan un grupo alquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) con una sucesión de las unidades (R<sup>11</sup>O), (R<sup>12</sup>O) y (R<sup>13</sup>O) en cualquier secuencia posible;

25 en donde R<sup>14</sup> representa H, un radical alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) o cicloalquilo, un radical alquilarilo(C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido;

en donde x, y, z presentan respectivamente, independientemente entre sí, los valores 0 – 250, y  $x+y+z = 3 - 250$ ;

en donde  $R^6$  representa independientemente entre sí H,  $CH_3$ , COOM,  $CH_2COOM$  o un sustituyente como el definido para  $R^5$  ó  $R^7$ ;

en donde  $R^7$  representa, independientemente entre sí, un radical de la fórmula (V)



5

en donde  $R^{16}$ , independientemente entre sí, representa NH,  $-NH-(R^{17})_q$ , O u  $-O-(R^{18})_s$ ; en donde  $R^{17}$  y  $R^{18}$ , en cada caso independientemente entre sí, representan un grupo alquileo( $C_1-C_{12}$ ) o uno o varios grupos oxialquileo( $C_2-C_4$ ) con una sucesión en cualquier secuencia posible;

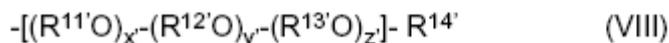
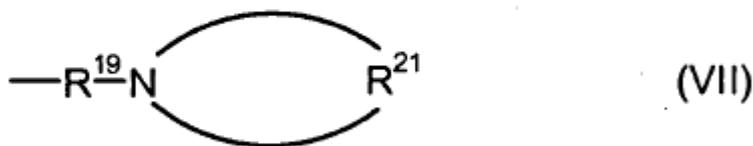
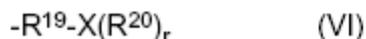
10 en donde q, independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que  $R^{17}$  sea un grupo alquileo( $C_1-C_{12}$ ), y presenta respectivamente el valor 1-150 en caso de que  $R^{17}$  sea uno o varios grupos oxialquileo( $C_2-C_4$ );

en donde s, independientemente entre sí, es un número entero y presenta el valor 1 en caso de que  $R^{18}$  sea un grupo alquileo( $C_1-C_{12}$ ), y presenta respectivamente el valor 1-150 en caso de que  $R^{18}$  sea uno o varios grupos oxialquileo( $C_2-C_4$ ).

15 en donde  $R^8$  representa, independientemente entre sí, H,  $CH_3$ , COOM,  $CH_2COOM$  o un sustituyente como el definido para  $R^5$  ó  $R^7$ ;

en donde  $R^9$  y  $R^{10}$  forman juntos un anillo, el cual contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno;

20 o en donde  $R^9$  y  $R^{10}$  representan, independientemente entre sí, H, un grupo alquilo( $C_1-C_{12}$ ), un grupo cicloalquilo( $C_5-C_9$ ), un grupo aralquilo( $C_7-C_{12}$ ), un grupo hidroxialquilo o un compuesto de la fórmula (VI), (VII) o (VIII),



25 en donde  $R^{19}$ , independientemente entre sí, representa un grupo alquileo y  $R^{20}$ , independientemente entre sí, un grupo alquilo( $C_1-C_4$ ), y X, independientemente entre sí, un S, O ó N, en donde  $r = 1$  en caso de que  $X = S$  u O, ó  $r = 2$  en caso de  $X = N$ ; en donde  $R^{21}$  es un grupo alquileo con eventualmente heteroátomos; en donde  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$ , en cada caso independientemente entre sí, significan un grupo alquileo( $C_2-C_4$ ) con una sucesión de las unidades  $(R^{11}O)$ ,  $(R^{12}O)$  y  $(R^{13}O)$  en cualquier secuencia posible;

en donde  $R^{14}$  representa un radical alquilo( $C_1-C_{12}$ ) o un radical cicloalquilo, un radical alquilarilo( $C_7-C_{20}$ ) o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido;

en donde  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  representan respectivamente, independientemente entre sí, los valores 0 – 100, y  $x'+y'+z' = 1 - 100$ .

30 9. Polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**  $R^1$  es H ó  $CH_3$ , y  $R^2$ ,  $R^3$  y M representan H.

10. Polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**  $R^6$  y  $R^8$  representan H.

11. Polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**  $R^{16}$  representa O ó NH.
12. Polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque**  $R^{16}$  representa  $OR^{18}$ , y  $R^{18}$  representa  $-(CH_2CH_2O)_2$ .
- 5 13. Polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**  $R^{11}$ , independientemente entre sí, representa un grupo alquileo- $C_2$ ,  $R^{12}$ , independientemente entre sí, representa un grupo alquileo- $C_3$  y  $R^{13}$  independientemente entre sí representa un grupo alquileo- $C_4$ , y en donde la sucesión de ( $R^{11}O$ ), ( $R^{12}O$ ) y ( $R^{13}O$ ) es causal, alternante o en bloque.
- 10 14. Polímero **P** conforme a la reivindicación 13, **caracterizado porque**  $R^{15}$  comprende al menos 30% en moles de unidades ( $R^{11}O$ ), preferentemente 50 a 100% en moles de unidades ( $R^{11}O$ ), aún más preferentemente 80 a 100% en moles de unidades ( $R^{11}O$ ), referido a la cantidad total de moles de todas las unidades ( $R^{11}O$ ), ( $R^{12}O$ ) y ( $R^{13}O$ ).
- 15 15. Polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que comprende 5 a 95% en moles, preferentemente 20 a 80% en moles de la unidad estructural **A** de la fórmula (I), 1 a 90% en moles, preferentemente 15 a 70% en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (II), 0,001 a 10% en moles, preferentemente 0,01 a 6% en moles de la unidad estructural **C** de la fórmula (III), eventualmente 0 a 30% en moles, preferentemente 0 a 1% en moles de la unidad estructural **D** de la fórmula (IV) y eventualmente 0 a 30% en moles, preferentemente 0 a 1% en moles de la unidad estructural **E**, referido en cada caso a la cantidad total en moles de las unidades estructurales **A**, **B**, **C**, **D** y **E** en el polímero **P**.
- 20 16. Utilización de un polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones anteriores como fluidificante para composiciones de fraguado hidráulico, especialmente para hormigón, mortero o yeso.
- 20 17. Utilización de un polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones 1 a 15 como agente dispersante para dispersiones acuosas.
18. Aditivo en forma líquida o sólida que comprende al menos un polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones 1 a 15.
- 25 19. Mezcla que contiene aglomerantes, la cual comprende al menos un aglomerante de fraguado hidráulico y al menos un polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones 1 a 15 en una cantidad de 0,01 a 10% en peso referido al peso del aglomerante.
20. Mezcla conforme a la reivindicación 19, **caracterizada porque** el aglomerante se selecciona del grupo constituido por cemento, un polvo latente hidráulico, uno o varios polvos microscópicos inertes, yeso o mezclas de ellos.
- 30 21. Mezcla conforme a una de las reivindicaciones 19 ó 20, **caracterizada porque** la mezcla es hormigón, mortero o yeso.
22. Procedimiento para la preparación de una mezcla que contiene un aglomerante conforme a una de las reivindicaciones 19 a 21, **caracterizado porque** el polímero **P** conforme a una de las reivindicaciones 1 a 15 se añade por separado o como aditivo premezclado, en forma sólida o líquida.