



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 347**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01) **C04B 24/28** (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01) **C08F 220/06** (2006.01)
C08F 222/06 (2006.01) **C08F 290/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07119511 .9**

96 Fecha de presentación : **29.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2065350**

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

54

Título: **Agentes dispersantes para sistemas que fraguan por medios hidráulicos.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2011

73

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

72

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

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 359 347 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

Agentes dispersantes para sistemas que fraguan por medios hidráulicos

5 Sector técnico

El presente invento se refiere al sector de los agentes aditivos para sistemas que fraguan por medios hidráulicos, en particular de los agentes dispersantes para composiciones de hormigón.

10 Estado de la técnica

Unos polímeros a base de ácidos carboxílicos insaturados en α,β con cadenas laterales de poli(alquilenglicoles) se emplean ya desde hace bastante tiempo en la tecnología del hormigón como agentes dispersantes, en particular como agentes licuadores, debido a su fuerte reducción de la cantidad de agua. Ejemplos de tales polímeros se describen, por ejemplo, en el documento de solicitud de patente francesa FR 2 851 937 A y en el documento de solicitud de patente europea 0 974 562 A. Estos polímeros tienen una estructura de polímeros en forma de peine. Existe una serie de tales polímeros en forma de peine, los cuales, junto a grupos de éster y de ácido carboxílico, contienen también grupos de amida.

A pesar del mejoramiento en lo que respecta a la licuación, sigue constituyendo un reto el hecho de adaptarse a los diferentes requisitos de las obras de construcción en todo el mundo. Esto se debe de atribuir a los diferentes tipos de climas, cementos, áridos, materiales de carga sustitutivos del cemento, etc., así como al amplio sector de aplicaciones, tales como las del hormigón acabado, del hormigón previamente mezclado (transportable), del hormigón inyectado, del hormigón que se autoconsolida o del hormigón mezclado en la obra, en donde los aditivos tienen que satisfacer cada vez unos requisitos totalmente diferentes.

Por lo tanto, se están buscando constantemente nuevos agentes aditivos, que se pueden utilizar como agentes dispersantes, en particular como agentes licuadores para sistemas que fraguan por medios hidráulicos. El problema que se plantea en el caso de los conocidos polímeros en forma de peine, que se pueden emplear como agentes licuadores, consiste además en que, debido a la estructura tensioactiva en forma de peine de estos polímeros, al efectuar la incorporación se puede introducir una considerable cantidad de aire en los materiales de construcción minerales. Por medio de tales poros de aire se forman cavidades en el hormigón, lo que puede conducir a un empeoramiento de las propiedades mecánicas y de la estabilidad del hormigón.

Además de esto, los conocidos agentes dispersantes para hormigón alcanzan con frecuencia unos resultados de licuación satisfactorios en el hormigón y son adecuados solamente de una manera condicionada para las composiciones de yeso. Ellos alcanzan en el yeso o bien sólo una licuación relativamente pequeña y deben de ser empleados por lo tanto en altas dosificaciones, o la retrasan tan grandemente, que la composición de yeso casi no se fragua apenas. Como agentes licuadores para yesos se emplearon hasta ahora, por ejemplo, unos condensados de melamina, un ácido sulfónico y formaldehído. Sin embargo, estos agentes licuadores, debido a la liberación del tóxico formaldehído, son problemáticos desde un punto de vista ecológico y, por lo tanto, indeseados.

Por lo tanto, subsiste la necesidad de poder preparar unos polímeros que, por una parte, muestren un suficiente efecto licuador tanto en composiciones de hormigón como también en composiciones de yeso y que, por otra parte, incorporen solamente una pequeña cantidad de poros de aire en los sistemas que fraguan por medios hidráulicos.

Exposición del invento

Una misión del presente invento consiste, por lo tanto, en poner a disposición unos agentes dispersantes, con los que se superen las desventajas del estado de la técnica, y que sean adecuados para conseguir un suficiente efecto licuador de composiciones que fraguan por medios hidráulicos, sin introducir demasiada cantidad de aire.

Sorprendentemente, se encontró que esto se puede conseguir mediante un polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 1. Se pudo comprobar, por fin, sorprendentemente, que un polímero **P**, que comprende por lo menos una unidad de ácido, por lo menos una unidad de éster, por lo menos una unidad que contiene un compuesto de la fórmula (V), así como eventualmente por lo menos una unidad de amida, se adecua sobresalientemente para dispersar o respectivamente licuar a unas composiciones que fraguan por medios hidráulicos, sin que se tenga que emplear en una gran cantidad. Esto hace posible tanto un uso tanto económico como también ecológico del polímero conforme al invento.

El invento comprende además la utilización de los polímeros **P** conformes al invento como un agente licuador para composiciones que fraguan por medios hidráulicos, y como un agente dispersante para dispersiones acuosas. Además, el invento comprende una mezcla que contiene un agente aglutinante, la cual comprende por lo menos un agente aglutinante y por lo menos un polímero **P**, así como la preparación de tales mezclas que contienen agentes aglutinantes. A partir de las reivindicaciones subordinadas se establecen otras ventajosas realizaciones adicionales del invento.

Vías para la realización del invento

El presente invento se refiere a un polímero **P**, que tiene grupos de éster, y que comprende

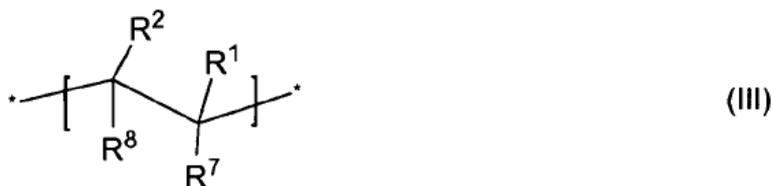
(a) por lo menos una unidad estructural **A** de la fórmula (I):



(b) por lo menos una unidad estructural **B** de la fórmula (II):

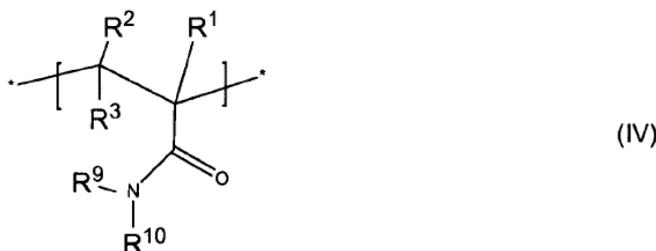


5 (c) por lo menos una unidad estructural **C** de la fórmula (III):



eventualmente

(d) por lo menos una unidad estructural **D** de la fórmula (IV):



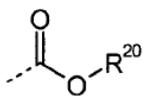
10 y eventualmente

(e) por lo menos una unidad estructural **E** adicional.

15 En este caso, R^1 representa H, CH_2COOM o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, en particular H o CH_3 , R^2 representa H, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, COOM o CH_2COOM , en particular H; R^3 representa H, CH_3 , COOM o CH_2COOM , en particular H; y R^4 representa COOM ; o R^3 puede formar con R^4 un anillo junto a $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$.

20 **M** significa H, una radical alquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_5$, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo u otros átomos de metales bi- o trivalentes, amonio, un catión de amonio, un grupo de amonio orgánico, o una mezcla de éstos. **M** puede representar en particular un catión, en particular H^+ , Na^+ , $\text{Ca}^{++}/2$, $\text{Mg}^{++}/2$, NH_4^+ o un amonio orgánico. Para un experto en la especialidad es evidente que en el caso de los iones plurivalentes tiene que estar presente otro ion adicional de signo contrario que, entre otros, puede ser también un carboxilato de la misma u otra distinta molécula del polímero **P**. Los compuestos de amonio son en particular un tetraalquil-amonio o sino HR_3N^+ , representando **R** un grupo alquilo, en particular un grupo alquilo de C_1 hasta C_6 , de manera preferida etilo o butilo. Los iones de amonio se obtienen en particular mediante la neutralización del grupo carboxilo con aminas terciarias usuales en el comercio.

25 Se prefiere especialmente un polímero **P**, en el que R^1 es CH_3 y R^2 , R^3 y **M** representan H. Los R^5 representan, independientemente unos de otros

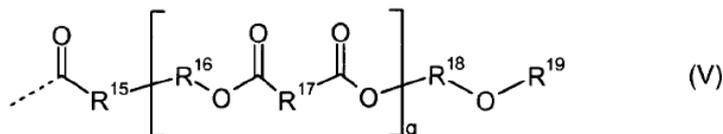


30 representando $\text{R}^{20} - [(\text{R}^{11}\text{O})_x - (\text{R}^{12}\text{O})_y - (\text{R}^{13}\text{O})_z] - \text{R}^{14}$, y significando R^{11} , R^{12} y R^{13} , en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquilenno de $\text{C}_2 - \text{C}_4$ con un orden de sucesión de las unidades (R^{11}O), (R^{12}O) y (R^{13}O) en

cualquier secuencia arbitraria posible. R^{14} representa H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir, y x, y, z tienen, independientemente unos de otros, en cada caso los valores de 0 - 250 y se realiza que $x + y + z = 3 - 250$.

los R^6 representan, independientemente unos de otros, H, CH_3 , COOM, CH_2COOM o un sustituyente tal como se define para R^5 ó R^7 . De manera preferida R^6 representa H.

los R^7 representan, independientemente unos de otros, un radical de la fórmula (V):



En este caso, q representa un número de 1 a 100; los R^{15} representan, independientemente unos de otros, O u $-O-(R^{27})_t-$, representando los R^{27} , independientemente unos de otros, un grupo oxialquileno de $C_1 - C_{12}$ o uno o varios grupos oxialquileno de $C_2 - C_4$, con un orden de sucesión en una cualquier secuencia arbitraria posible, y siendo los t , independientemente unos de otros, un número entero, y teniendo el valor de 1, en el caso de que R^{27} sea un grupo oxialquileno de $C_1 - C_{12}$, y teniendo cada vez el valor de 1 - 150, en el caso de que R^{27} sea uno o varios grupos oxialquileno de $C_2 - C_4$. De manera preferida, R^{15} representa O u $-O-(CH_2CH_2-O)-$, en particular O.

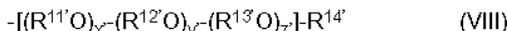
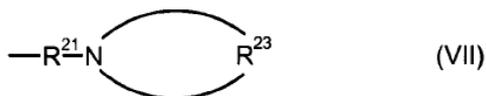
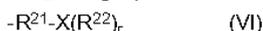
R^{16} y R^{18} representan en este contexto, en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileno de $C_2 - C_6$, y los R^{17} representan, independientemente unos de otros, un grupo fenileno o un grupo naftileno, en particular un grupo 1,4-fenileno o un grupo 2,6-naftileno. De manera especialmente preferida, R^{17} representa un grupo fenileno. De manera especialmente preferida, R^{16} y R^{18} representan un grupo etileno.

Los R^{19} representan, independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, un grupo hidroxialquilo de $C_2 - C_{12}$, en particular $-CH_2CH_2-OH$ o $-CH_2CH(OH)CH_3$, un radical arilo sustituido o sin sustituir, o $-(R^{25})_s-R^{26}$, representando los R^{25} , independientemente unos de otros, uno o varios grupos oxialquileno de $C_2 - C_4$ con un orden de sucesión en cualquier secuencia arbitraria posible, siendo los s , independientemente unos de otros, un número entero y teniendo en cada caso el valor de 1 - 150, y representando los R^{26} , independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir. De manera preferida, R^{19} representa H o $-CH_2CH_2-OH$, en particular H.

los R^8 representan, independientemente unos de otros, H, CH_3 , COOM, CH_2COOM o un sustituyente tal como se define para R^5 o R^7 . De manera preferida, R^8 representa H.

R^9 y R^{10} pueden formar en común un anillo, que contiene eventualmente oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno adicionales, o

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



representando los R^{21} , independientemente unos de otros, un grupo alquileno, y los R^{22} , independientemente unos de otros, un grupo alquilo de C_1 hasta C_4 , y los X , independientemente unos de otros, S, O ó N, siendo $r = 1$, en el caso de que X sea = S u O, o $r = 2$, en el caso de que X sea = N; siendo R^{23} un grupo alquileno eventualmente con heteroátomos y formando con el átomo de nitrógeno un anillo de 5 hasta 8 miembros, en particular un anillo de 6 miembros; y significando R^{11} , R^{12} y R^{13} , en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileno de $C_2 - C_4$, con un orden de sucesión de las unidades $(R^{11}O)$, $(R^{12}O)$ y $(R^{13}O)$ en cualquier secuencia arbitraria posible; y representando R^{14} un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir. R^9 puede representar tanto unos radicales, como los que se han definido para R^9 en la fórmula (XI), pero también unos radicales, como los que se han definido para R^9 en la fórmula (XI'). Asimismo, R^{10} puede representar tanto unos radicales, como los que se han definido para R^{10} en la fórmula (XI), pero también unos radicales, como los que se han definido para R^{10} en la fórmula (XI'). Los índices x, y, z tienen, independientemente unos de otros, en cada caso los valores de 0 - 100, y se realiza que $x + y + z = 1 - 100$. En una forma de realización preferida, en el polímero **P** el radical R^1 representa H o CH_3 , y los radicales R^2 , R^3 y **M**, así como también de manera preferida R^6 y R^8 representan H.

La unidad estructural **A** de la fórmula (I) representa, por consiguiente, de manera preferida una unidad de ácido metacrílico o una unidad de ácido acrílico o de unos compuestos análogos a éstos. Se consiguieron unos resultados especialmente buenos cuando la unidad estructural **A** de la fórmula (I) representa una unidad de ácido metacrílico.

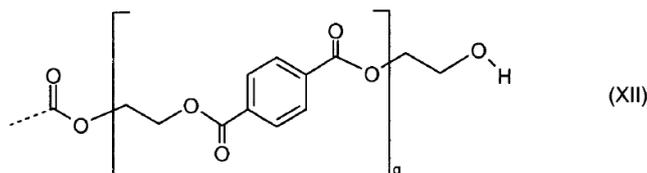
De manera preferida, en el caso del polímero **P**, para R^{20} el orden de sucesión de ($R^{11}O$), ($R^{12}O$) y ($R^{13}O$), es aleatorio, alternante o por bloques y se realiza que ($R^{11}O$) \neq ($R^{12}O$) \neq ($R^{13}O$). De manera preferida, los R^{11} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C_2 , los R^{12} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C_3 y los R^{13} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C_4 . En el caso de un polímero **P** preferido, por lo menos un 30 % en moles, de manera especialmente preferida un 50 - 100 % en moles, de manera aún más preferida un 80 - 100 % en moles, y de la manera más preferida un 100 % en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (II) están representados por una estructura en la que R^{11} representa un grupo alquileo de C_2 e $y = 0$ y $z = 0$. Esto quiere decir que R^{20} constituye de manera preferida por lo menos 30 % en moles de unidades ($R^{11}O$), de manera especialmente preferida de 50 a 100 % en moles de unidades ($R^{11}O$), de manera aún más preferida de 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 manera especialmente preferida, R^{20} constituye 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} puede representar, según sea el procedimiento de preparación del polímero **P**, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir. Si el polímero **P** se prepara mediante la reacción análoga a una polimerización, entonces R^{14} es de manera preferida $R^{14'}$, en particular un radical metilo, y no representa ningún átomo de hidrógeno.

La unidad estructural **C** contiene uno o dos compuestos de la fórmula (V). R^7 representa un radical de la fórmula (V), representando R^{16} de manera preferida un grupo alquileo de C_2 ó C_4 , en particular de manera preferida un grupo alquileo de C_2 , representando R^{17} un grupo fenileno o un grupo naftileno, de manera preferida un grupo fenileno, y siendo R^{18} de manera preferida igual a R^{16} . R^{15} representa O u $-O-(R^{27})_t$, representando los R^{27} , independientemente unos de otros, un grupo oxialquileo de $C_1 - C_{12}$, o uno o varios grupos oxialquileo de $C_2 - C_4$ con un orden de sucesión en cualquier secuencia arbitraria posible; siendo los t , independientemente unos de otros, un número entero y teniendo el valor de 1, en el caso de que R^{27} sea un grupo oxialquileo de $C_1 - C_{12}$, y teniendo en cada caso un valor de 1 - 150, en el caso de que R^{27} sea un grupo oxialquileo de $C_2 - C_4$. El grupo oxialquileo está incorporado en R^{15} en un orden de sucesión tal que dos moléculas oxigenadas no estén contiguas, es decir de modo que R^{15} represente, por ejemplo, $-O-(CH_2-CH_2-O)$. De manera preferida R^{15} representa O.

R^{19} puede representar en este caso H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, un grupo hidroxialquilo de $C_2 - C_{12}$, en particular $-CH_2CH_2-OH$ o $-CH_2CH(OH)CH_3$, un radical arilo sustituido o sin sustituir o $-(R^{25})_s-R^{26}$, representando los R^{25} , independientemente unos de otros, uno o varios grupos oxialquileo de $C_2 - C_4$ con un orden de sucesión en cualquier secuencia arbitraria posible, siendo los s , independientemente unos de otros, un número entero y teniendo en cada caso el valor de 1 - 150, y representando los R^{26} , independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir.

En el caso de que R^{19} represente H, entonces existe la posibilidad de que el grupo OH situado en un extremo pase a formar un enlace de éster con un grupo de ácido de otro polímero distinto, y de que diferentes polímeros se reticulen unos con otros. En el caso de que esto no sea deseado, para R^{19} se prefiere un radical distinto de H. Ejemplos de compuestos de la fórmula (V) son unos compuestos, que contienen una o varias unidades de condensados de un alquiloglicol con el ácido tereftálico o con el ácido naftaleno-dicarboxílico, por ejemplo, un poli(tereftalato de etileno) (PET), un poli(tereftalato de butileno) (PBT), o un poli(naftalato de etileno) (PEN).

De manera especialmente preferida, R^7 es un radical de la fórmula (XII) y contiene una o varias unidades de PET.



representando q un número de 1 a 100. De manera preferida, q representa un número de 1 a 50, de manera preferida de 1 a 30, en particular de 2 a 4.

Los radicales R^{11} , R^{12} y R^{13} o respectivamente ($R^{11}O$), ($R^{12}O$) y ($R^{13}O$) representan, independientemente unos de otros, unos sustituyentes como los que se han definido para R^{11} , R^{12} y R^{13} o respectivamente para ($R^{11}O$), ($R^{12}O$) y ($R^{13}O$).

En el caso de un polímero **P** preferido, la unidad estructural **D** de la fórmula (IV) es representada por una estructura en la que R^9 significa H y R^{10} significa un compuesto de la fórmula (VIII), representando para $z = 0$, R^{11} un grupo alquileo de C_2 y R^{12} un grupo alquileo de C_3 . Esto quiere decir que R^{10} constituye de manera preferida por lo menos 30 % en moles de unidades ($R^{11}O$), de manera preferida de 50 a 80 % en moles de unidades ($R^{11}O$), de manera aún más preferida de 60 a 80 % en moles de unidades ($R^{11}O$), y por lo menos 5 % en moles de unidades ($R^{12}O$), de manera preferida de 10 a 50 % en moles de unidades ($R^{12}O$), de manera aún más preferida de 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 manera especialmente preferida, R^{10} constituye por lo menos 70 % en moles de unidades ($R^{11}O$) y como máximo 30 % en moles de unidades ($R^{12}O$), referido a la cantidad total de moles de todas las unidades ($R^{11}O$) y ($R^{12}O$) y

(R¹³O).

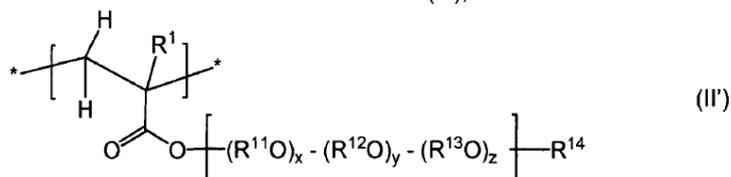
La otra unidad estructural **E** adicional puede ser otra unidad adicional de amida o de éster. Por ejemplo, la unidad estructural **E** puede ser una unidad de éster, que se prepara por reacción de un ácido mono- o dicarboxílico con un alcohol alquílico, en particular con un alcohol alquílico de C₆ - C₂₀.

Un polímero **P** especialmente preferido comprende o se compone de

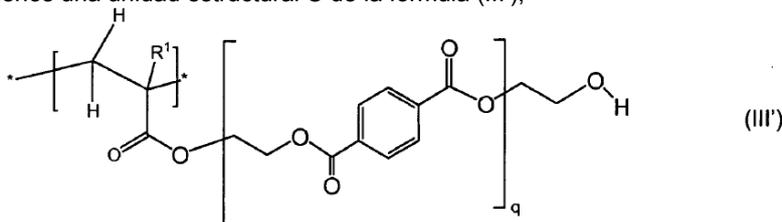
a) por lo menos una unidad estructural **A** de la fórmula (I');



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



y
c) por lo menos una unidad estructural **C** de la fórmula (III');



representando R¹ H o un radical alquilo, de manera preferida un radical metilo,
representando M H⁺, Na⁺, Ca⁺⁺/2, Mg⁺⁺/2, NH₄⁺ o un amonio orgánico, de manera preferida un H⁺,
representando R¹¹ un grupo etileno,
representando R¹² un grupo propileno,
representando R¹³ un grupo butileno,
representando R¹⁴ un grupo alquilo de C₁ a C₁₂, de manera preferida un grupo metilo,
representando x 1 - 250, de manera preferida de 10 hasta 100, representando y 0 - 250, de manera preferida de 0 hasta 50, representando z de 0 hasta 100, de manera preferida 0, y
representando q un número de 1 a 50, de manera preferida de 1 a 30, en particular de 2 a 4.

El polímero **P** puede tener una combinación de diferentes unidades estructurales de las respectivas unidades estructurales de **A**, **B**, **C**, y eventualmente de **D** y **E**. Por ejemplo, varias unidades estructurales **A** se pueden presentar mezcladas en el polímero **P**, tal como, por ejemplo, una mezcla de unidades de ácido metacrílico con unidades de ácido acrílico. O se pueden presentar varias unidades de ésteres **B** mezcladas en el polímero **P**, tal como, por ejemplo, varias unidades de ésteres **B** con diferentes sustituyentes R¹⁵. Se prefiere, por ejemplo, la utilización en común de poli(alquilenglicoles), en particular de poli(etilenglicoles) con poli(propilenglicoles), o la utilización en común de poli(alquilenglicoles), en particular de poli(etilenglicoles), con diferentes pesos moleculares. También se pueden presentar varias unidades de amida **D** en el polímero **P**, en particular la combinación de por lo menos una unidad **D** con R⁹ y R¹⁰ como radicales R⁹ y R¹⁰ con por lo menos una unidad **D** con R⁹ y R¹⁰ como radicales R⁹ y R¹⁰.

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

polímero **P**.

El orden de sucesión de las unidades estructurales individuales **A**, **B**, **C**, **D** y **E** en el polímero **P** puede ser alternante, estadístico, por bloques o aleatorio.

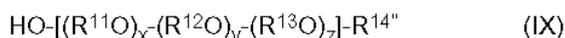
El polímero **P** tiene de manera preferida un peso molecular M_w situado en el intervalo de 1.000 - 150.000 g/mol, de manera preferida de 1.000 - 100.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 10.000 - 80.000 g/mol, y está constituido de manera preferida por 10 hasta 500, de manera preferida por 20 hasta 200, en particular por 25 hasta 60 unidades estructurales.

El polímero **P** se puede preparar de diferentes maneras. En lo esencial se están empleando tres procedimientos. En un primer procedimiento, los polímeros se preparan en una denominada reacción análoga a una polimerización a partir de un polímero policarboxílico y de los respectivos alcoholes y eventualmente de las respectivas aminas. En el caso de un segundo procedimiento, en la primera etapa, en el caso de la reacción análoga a una polimerización, junto a grupos de éster y eventualmente de amida, también se forman grupos de anhídrido, y, en una segunda etapa, los grupos de anhídrido que se han formado en la primera etapa, se hacen reaccionar con un compuesto amínico para formar una amida. En un tercer procedimiento, los polímeros se preparan a partir de los respectivos monómeros insaturados con funciones de ácido carboxílico, éster y amida mediante una polimerización por radicales.

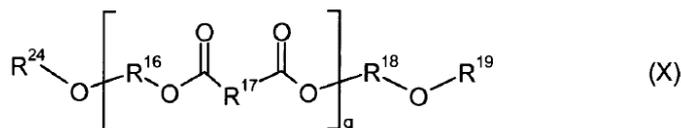
Unos polímeros especialmente preferidos se preparan según la reacción análoga a una polimerización de acuerdo con el primer procedimiento. La reacción análoga a una polimerización tiene la gran ventaja de que a partir de unos polímeros obtenibles comercialmente, a base de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados en α,β , especialmente a base de poli(ácidos (met)acrílicos), mediante variación de la cantidad, del tipo y de la relación del alcohol y eventualmente de la amina, de una manera sencilla y segura se pueden obtener unos muy diferentes polímeros en forma de peine con muy diferentes propiedades. Tales reacciones análogas a una polimerización se describen, por ejemplo, en los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO97/35814A1 y WO95/09821A2, en el documento de solicitud de patente alemana DE 100 15 135 A1, y en los documentos EP 1138697A1, así como EP 1348729A1. Detalles sobre la reacción análoga a una polimerización se divulgan, por ejemplo, en el documento de patente europea EP 1 138 697 B1 en las páginas desde 7, línea 20, hasta 8, línea 50, así como en sus Ejemplos, o en el documento EP 1 061 089 B1 en las páginas desde 4, línea 54, hasta 5, línea 38, así como en sus Ejemplos. El polímero **P** se puede obtener también en el estado de agregación sólido, tal como se describe en el documento EP 1 348 729 A1 en las páginas desde 3 hasta 5 así como en sus Ejemplos.

Por lo tanto, de manera preferida se utiliza un polímero **P**, siendo obtenible el polímero **P** mediante la reacción de

- (a) por lo menos un poli(ácido carboxílico) o un compuesto análogo a un poli(ácido carboxílico); y
- (b) por lo menos un compuesto monohidroxílico **F** de la fórmula (IX)



- y
- (c) por lo menos un compuesto hidroxílico **G** de la fórmula (X)



- y eventualmente
- (d) por lo menos un compuesto amínico **H** de la fórmula (XI)



- y eventualmente
- (e) por lo menos otro compuesto **J** adicional.

Los compuestos individuales se emplean en el caso de la preparación de manera preferida en una cantidad tal que, referido a 1 mol de unidades de por lo menos un poli(ácido carboxílico) o de un compuesto análogo a un poli(ácido carboxílico), se empleen de 1 a 90 % en moles, de manera preferida de 15 a 70 % en moles de por lo menos un compuesto monohidroxílico **F** de la fórmula (IX), de 0,001 a 10 % en moles, de manera preferida de 0,01 a 6 % en moles, de manera particularmente preferida de 0,1 a 5 % en moles de por lo menos un compuesto hidroxílico **G** de la fórmula (X), eventualmente de 0 a 30 % en moles, de manera preferida de 0 a 1 % en moles de por lo menos un compuesto amínico **H** de la fórmula (XI), y eventualmente de 0 a 30 % en moles, de manera preferida de 0 a 1 % en moles de por lo menos otro compuesto **J** adicional, en cada caso referido a 1 mol de unidades de un poli(ácido carboxílico).

Por el concepto de "un poli(ácido carboxílico)" o de "un compuesto análogo a un poli(ácido carboxílico)" se entiende un homo- o copolímero, que se puede obtener mediante una polimerización de por lo menos un monómero **a** y eventualmente de por lo menos un monómero **b**. El monómero **a** se escoge entre el conjunto que se compone de ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos dicarboxílicos insaturados, compuestos análogos a los mismos y mezclas de los mismos. Los ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados comprenden de manera preferida ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido mesacónico o ácido crotónico, en particular ácido acrílico o ácido metacrílico. Por el concepto de "un compuesto análogo a un ácido mono- o dicarboxílico o a un poli(ácido carboxílico)", dentro del sentido del presente invento se entienden sales de ácidos, halogenuros de ácidos, anhídridos de ácidos y ésteres de ácidos, en particular ésteres alquílicos de ácidos. El monómero **b** se escoge de manera preferida entre el conjunto que se compone de monómeros insaturados etilénicamente, que comprenden ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados en α,β , ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados en α,β , estireno, etileno, propileno, acetato de vinilo, en particular ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, así como sus sales, ésteres y mezclas de éstos/as.

Como copolímero se prefieren un copolímero a base de ácido acrílico y ácido metacrílico así como sus sales o sus sales parciales. Como homopolímero se prefieren un poli(ácido metacrílico) o un poli(ácido acrílico), en particular un poli(ácido metacrílico), sus sales o sus sales parciales.

El poli(ácido carboxílico) o el compuesto análogo al poli(ácido carboxílico) puede presentarse en este caso como un ácido libre o como una sal parcial, comprendiendo aquí y en lo sucesivo el término de "sal", junto a las sales clásicas, como las que se obtienen mediante neutralización con una base, también unos compuestos químicos complejos entre iones de metales y los grupos carboxilato o carboxilo como ligandos. En el caso de la preparación del poli(ácido carboxílico) o del compuesto análogo al poli(ácido carboxílico), se han de escoger en todos los casos los agentes iniciadores, iniciadores concomitantes y reguladores de la polimerización eventualmente utilizados, de tal manera que en el polímero **P** preferiblemente no esté presente ninguna función de hidroxilo o amina capaz de reaccionar.

Por el concepto de "compuesto monohidroxílico" se entiende aquí y en lo sucesivo una sustancia, que tiene solamente un grupo hidroxilo libre.

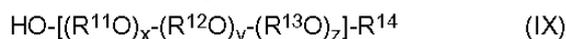
Por el concepto de "compuesto monoamínico" se entiende aquí y en lo sucesivo una sustancia, que tiene solamente un grupo amino libre, o amoniaco en forma de un gas o de una solución acuosa.

Por el concepto de "peso molecular" o "peso molar", dentro del sentido del invento se entiende la media ponderada de los pesos moleculares M_w .

Por el concepto de "ácido (met)acrílico", en todo el presente documento se entienden tanto el ácido acrílico como también el ácido metacrílico.

El homo- o copolímero del poli(ácido carboxílico) o del compuesto análogo al poli(ácido carboxílico) se obtiene mediante una polimerización por radicales según unos procedimientos usuales. Ella se puede efectuar en el seno de disolventes, de manera preferida en agua o en sustancia. Esta polimerización por radicales se efectúa de manera preferida en presencia de por lo menos un agente regulador del peso molecular, en particular de un compuesto inorgánico u orgánico de azufre, tal como, por ejemplo, mercaptanos, o de un compuesto de fósforo. La polimerización se efectúa ventajosamente en unas condiciones tales que el homo- o copolímero formado se componga de 10 a 500, de manera preferida de 20 a 200, de manera más preferida de 25 a 60 eslabones monoméricos. Tales homo- o copolímeros del ácido (met)acrílico son adquiribles comercialmente. El homo- o copolímero del poli(ácido carboxílico) o del compuesto análogo al poli(ácido carboxílico) tiene de manera preferida un peso molecular M_w de 500 hasta 20.000 g/mol, de manera preferida de 1.000 hasta 15.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 1.500 hasta 8.000 g/mol.

El compuesto monohidroxílico **F** está rematado por un lado de manera preferida con unos grupos extremos que no son reactivos en las condiciones usuales de reacción. De manera preferida, en este caso se trata de un polímero con un entramado fundamental de un poli(alquilenglicol). El compuesto monohidroxílico **F** tiene la fórmula (IX)



significando R^{11} , R^{12} y R^{13} , en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileo de $\text{C}_2 - \text{C}_4$ con un orden de sucesión de las unidades (R^{11}O), (R^{12}O) y (R^{13}O) en cualquier secuencia arbitraria posible; representando R^{14} un radical alquilo o cicloalquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir; y teniendo x , y , z , independientemente unos de otros, en cada caso los valores de 0 - 250 y siendo $x + y + z = 3 - 250$.

Se prefieren unos compuestos monohidroxílicos **F** de la fórmula (IX) con un grupo metilo, etilo, i-propilo o n-butilo, en particular con un grupo metilo, como el sustituyente R^{14} , así como con $z = 0$. De manera preferida, los R^{11} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C_2 , y los R^{12} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C_3 . De manera preferida, en el caso de **F** se trata de unos polímeros mixtos a base de óxido de etileno y óxido de propileno, de manera más preferida de un poli(etilenglicol)

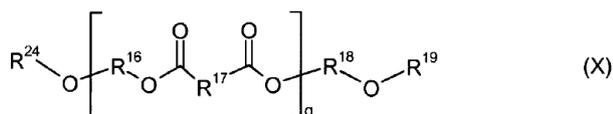
rematado por un lado con un grupo extremo.

Asimismo son posibles unas mezclas de varios diferentes compuestos del conjunto **F**. Así, por ejemplo, se pueden mezclar unos poli(etilenglicoles) rematados por un lado con un grupo extremo, que tienen diferentes pesos moleculares, o se pueden utilizar por ejemplo unas mezclas de poli(etilenglicoles) rematados por un lado con unos grupos extremos, con unos polímeros mixtos rematados por un lado con unos grupos extremos, a base de óxido de etileno y óxido de propileno o de poli(propilenglicoles) rematados por un lado con unos grupos extremos. De manera preferida, el poli(alquilenglicol) se remata por un lado con un grupo extremo metilo. Como compuesto hidroxílico **F** se prefiere especialmente un poli(etilenglicol)-monometil-éter.

Por el concepto de "rematado con unos grupos extremos que no son capaces de reaccionar en las condiciones usuales de reacción", dentro del sentido del invento se entiende que, en lugar de unos grupos funcionales reactivos para la esterificación o amidación, están presentes unos grupos que ya no son capaces de reaccionar. Las condiciones de reacción usuales son las que conoce un experto en la especialidad para esterificaciones y amidaciones. En los casos de los compuestos "rematados por un lado" solamente un lado ya no es capaz de reaccionar.

El peso molecular del por lo menos un compuesto hidroxílico **F** de la fórmula (IX) es aproximadamente de 120 - 20.000 g/mol, en particular aproximadamente de 250 - 10.000 g/mol. En una forma de realización preferida, el compuesto monohidroxílico **F** es un poli(alquilenglicol), en particular un poli(etilenglicol) o un poli(propilenglicol), rematado por un lado con un grupo extremo, que tiene un peso molecular M_w de 300 hasta 10.000 g/mol, en particular de 500 hasta 5.000 g/mol, de manera preferida de 800 a 3.000 g/mol. También se adecua en particular una mezcla de poli(alquilenglicoles) rematados por un lado con unos grupos extremos que tienen diferentes pesos moleculares, por ejemplo, la mezcla de unos poli(alquilenglicoles) que tienen un peso molecular de 1.000 g/mol, con unos poli(alquilenglicoles) que tienen un peso molecular de 3.000 g/mol.

El compuesto hidroxílico **G** tiene la fórmula (X).



En este caso q representa un número de 1 a 100, de manera preferida de 1 a 50, de manera especialmente preferida de 1 a 30; R^{16} y R^{18} representan, en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileo de $\text{C}_2 - \text{C}_6$; y los R^{17} representan, independientemente unos de otros, un grupo fenileno o un grupo naftileno, en particular un grupo 1,4-fenileno o un grupo 2,6-naftileno. De manera especialmente preferida, R^{17} representa un grupo fenileno. De manera especialmente preferida, R^{16} y R^{18} representan un grupo etileno.

los R^{19} representan en este caso, independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$, un grupo hidroxialquilo de $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$, en particular $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ o $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, un radical arilo sustituido o sin sustituir, o representan $-(\text{R}^{25})_s\text{-R}^{26}$, y los R^{24} representan, independientemente unos de otros, H, un grupo hidroxialquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$, en particular $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ o $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, o representan $-(\text{R}^{25})_s\text{-H}$. De manera preferida, R^{19} representa H o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$, en particular H. De manera preferida, R^{24} representa H, o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$, en particular H.

los R^{25} representan, independientemente unos de otros, uno o varios grupos oxialquileo de $\text{C}_2 - \text{C}_4$ con un orden de sucesión en cualquier secuencia arbitraria posible,

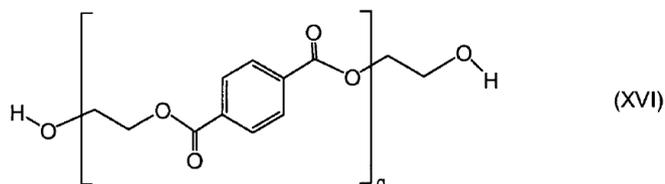
siendo los s , independientemente unos de otros, un número entero y teniendo en cada caso el valor de 1 - 150, y representando los R^{26} , independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir.

En este caso, R^{24} es una parte de por lo menos un grupo hidroxilo o tiene por lo menos un grupo hidroxilo, que es capaz de realizar una reacción. En el caso de que R^{19} tenga asimismo un grupo hidroxilo situado en un extremo o sea parte de un grupo hidroxilo, existe la posibilidad de que tales compuestos pasen a tomar parte en una reacción en el polímero con un grupo ácido de otro polímero distinto, y reticulen por consiguiente a los diferentes polímeros. En el caso de que esto no sea deseado, el compuesto hidroxílico **G** puede estar rematado por un lado con unos grupos extremos que no son reactivos en las condiciones usuales de reacción. Por el concepto de "rematado con unos grupos extremos que no son reactivos en las condiciones usuales de reacción" dentro del sentido del invento se entiende que, en lugar de unos grupos funcionales que son reactivos para la esterificación o amidación, están presentes aquellos grupos que ya no están capacitados para la reacción. Las condiciones usuales de reacción son aquellas que son conocidas para un experto en la especialidad para esterificaciones y amidaciones. En el caso de los compuestos, que "están rematados por un lado" solamente un lado ya no está capacitado para la reacción. Para tales compuestos hidroxílicos **G** rematados por un lado, por ejemplo para R^{19} se escoge un radical alquilo o cicloalquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ o un radical alquilarilo o aralquilo de $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$.

Ejemplos de compuestos hidroxílicos **G** son poliéster-alcoholes, en particular mono- o dioles de un poli(tereftalato de etileno) (PET), de un poli(tereftalato de butileno) (PBT), o de un poli(naftalato de etileno) (PEN). Los poliéster-alcoholes se obtienen, por ejemplo, mediante una reacción de policondensación por medio de una transesterificación

alcohólica a partir de un alcohol y de un ácido dicarboxílico o de un diéster de un ácido dicarboxílico. Como alcoholes entran en cuestión en particular dioles alifáticos, de manera preferida etilenglicol o di(etilenglicol). Como ácidos dicarboxílicos o diésteres de ácidos dicarboxílicos se utilizan de manera preferida ácidos benceno-dicarboxílicos, por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico, o ácidos naftaleno-dicarboxílicos, por ejemplo, los ácidos 1,8- o 2,6-naftaleno-dicarboxílicos o un diéster de éstos. Como ácido dicarboxílico se prefiere en particular el ácido tereftálico.

Como compuesto **G** se prefiere especialmente un PET-alcohol, en particular un compuesto de la fórmula (XVI)

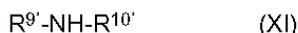


representando **q** un número de 1 a 100, de manera preferida un número de 1 a 50, de manera especialmente preferida un número de 1 a 30, en particular un número de 2 a 4. La preparación de un compuesto hidroxílico **G** que comprende un PET, se describe por ejemplo en el documento EP1178092A1 en la página 6, pudiéndose utilizar como alcohol también el etilenglicol. Como un PET se puede utilizar también un PET reciclado.

Los dioles obtenidos de esta manera, en caso necesario se pueden rematar por un lado con unos grupos extremos que no son reactivos en las condiciones usuales de reacción, por ejemplo con un grupo alquilo, en particular con un grupo metilo, de tal manera que solamente un grupo extremo esté capacitado para la reacción. Tales alcoholes monofuncionales son descritos asimismo en el documento EP1178092A1.

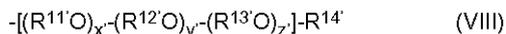
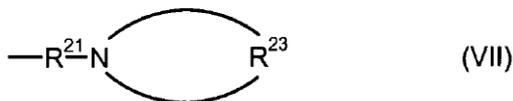
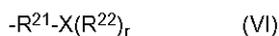
Adicionalmente al compuesto monohidroxílico **F** y al compuesto hidroxílico **G** se emplea eventualmente en el primer procedimiento y eventualmente en el segundo procedimiento un compuesto amínico **H**. De esta manera, junto a la formación de grupos éster, tiene lugar la formación de grupos amido. Si la preparación del polímero **P** se efectúa según el primer procedimiento mediante la denominada reacción análoga a una polimerización, el compuesto amínico **H** tiene de manera preferida un punto de ebullición y un punto de inflamación que son más altos que la temperatura de reacción del poli(ácido carboxílico) con el compuesto monohidroxílico **F**. Además, el compuesto amínico **H** preferiblemente no contiene ningún grupo hidroxilo.

Ejemplos típicos de tales compuestos amínicos **H** se pueden representar mediante la fórmula (XI)



Por una parte, R^9 y $R^{10'}$ pueden formar en común un anillo, que contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno.

Ejemplos de tales compuestos amínicos **H** son en particular 9H-carbazol, indolina o imidazol. Por otra parte, R^9 y $R^{10'}$ pueden representar, independientemente unos de otros, H, un grupo alquilo de $C_8 - C_{20}$, un grupo cicloalquilo de $C_5 - C_9$, un grupo aralquilo de $C_7 - C_{12}$, o un compuesto de las fórmulas (VI), (VII) u (VIII).



los R^{21} representan en este caso, independientemente unos de otros, un grupo alquileno, de manera preferida un grupo alquileno de C_1 hasta C_4 , y los R^{22} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquilo de C_1 hasta C_4 . Los **X** son, independientemente unos de otros, un átomo de S, O o N, siendo $r = 1$, en el caso de que **X** sea = S u O, y $r = 2$, en el caso de que **X** sea = N. R^{23} representa un grupo alquileno eventualmente con heteroátomos, y forma con el átomo de nitrógeno un anillo de 5 hasta 8 miembros, en particular un anillo de 6 miembros. Los sustituyentes $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$ $R^{14'}$, o respectivamente los índices x' , y' y z' tienen, independientemente unos de otros, los mismos significados que ya se han definido precedentemente.

Ejemplos de tales compuestos amínicos **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, oleil-amina; 3-butoxi-propilamina, bis(2-metoxietil)-amina; α -metoxi- ω -amino-poli(oxietileno), α -metoxi- ω -amino-poli(oxipropileno) y un copolímero de α -metoxi- ω -amino-oxietileno y -oxipropileno.

De manera preferida, el compuesto amínico **H** es una monoamina primaria. Como compuestos amínicos **H** se prefieren especialmente unos copolímeros de α -metoxi- ω -amino-oxietileno y -oxipropileno, tales como, por ejemplo, Jeffamin® M-2070, o α -metoxi- ω -amino-polioxietilenos, así como otras monoaminas, que son vendidas, por ejemplo, por la entidad Huntsman bajo los nombres Jeffamine® de la serie M, así como mezclas de éstos. Se prefieren en la mayor parte de los casos unos copolímeros de α -metoxi- ω -amino-oxietileno-oxipropileno. Tales compuestos monoamínicos **H** son obtenibles, por ejemplo, mediante una polimerización iniciada por un alcohol, de óxido de etileno y/o propileno, seguida por la transformación del grupo alcohol terminal en un grupo amino.

Como otro compuesto **J** adicional se prefiere un compuesto, que puede reaccionar con el poli(ácido carboxílico) o con el compuesto análogo al poli(ácido carboxílico). Ejemplos de un compuesto **J** son otras aminas u otros alcoholes adicionales, por ejemplo un alcohol alquílico de $C_6 - C_{20}$ u otra mono- o diamina adicional. También se pueden emplear varios compuestos **J** distintos.

La reacción del poli(ácido carboxílico) o del compuesto análogo al poli(ácido carboxílico) con por lo menos un compuesto monohidroxílico **F** de la fórmula (IX) y con por lo menos un compuesto hidroxílico **G** de la fórmula (X) y eventualmente con por lo menos un compuesto amínico **H** de la fórmula (XI) y eventualmente con por lo menos otro compuesto **J** adicional, para dar un polímero **P**, se efectúa, en el caso de la reacción análoga a una polimerización, típicamente de tal manera, que al poli(ácido carboxílico) o al compuesto análogo al poli(ácido carboxílico) se le añade, mediando agitación, el por lo menos un compuesto monohidroxílico **F**, y se calienta a la temperatura de reacción. Se continúa agitando la mezcla a la temperatura de reacción antes descrita, se añade el por lo menos un compuesto hidroxílico **G** de la fórmula (X), y se hace reaccionar eventualmente bajo un vacío o haciendo pasar una corriente gaseosa a través de la masa de reacción o respectivamente sobre la masa de reacción. La temperatura para esta reacción se sitúa, por ejemplo, entre 140°C y 200°C. No obstante, también es posible realizar la reacción a unas temperaturas comprendidas entre 150°C y 175°C. En el caso de que se emplee un compuesto amínico **H**, su adición se puede efectuar al mismo tiempo que la del compuesto monohidroxílico **E** o, sino, en un momento posterior durante esta etapa de reacción. En una forma de realización preferida, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación, en particular de un ácido. De manera preferida, en el caso de uno de tales ácidos se trata de ácido sulfúrico, ácido p-tolueno-sulfónico, ácido benceno-sulfónico, ácido metano-sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosforoso. Se prefiere el ácido sulfúrico. La eliminación del agua desde la mezcla de reacción se puede efectuar bajo la presión atmosférica pero también bajo un vacío. También se puede conducir una corriente gaseosa sobre o a través de la mezcla de reacción. Como corriente gaseosa se puede utilizar aire o nitrógeno.

La reacción se puede vigilar mediante una medición del índice de acidez, por ejemplo, mediante una titulación, y se puede interrumpir al haberse alcanzado un deseado índice de acidez, de tal manera que se consiga la deseada relación del ácido carboxílico a los grupos de éster o respectivamente de amida. La reacción se interrumpe mediante supresión del vacío y refrigeración.

En una forma de realización preferida, se hace reaccionar un poli(ácido metacrílico) con un poli(etilenglicol) que está rematado por un lado con un grupo metoxi, se esterifica y se hace reaccionar con un PET-alcohol, de manera preferida con un PET-monoalcohol.

En el caso de un segundo procedimiento, en una primera etapa de acuerdo con la denominada reacción análoga a una polimerización, junto a grupos de éster y eventualmente de amida, se forman también grupos de anhídrido y, en una segunda etapa, los grupos de anhídrido, que se han formado en la primera etapa, se hacen reaccionar total o parcialmente con un compuesto amínico para dar una amida. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en el documento WO2005/090416A1.

La primera etapa se efectúa de manera preferida como en el caso del procedimiento de preparación que se ha descrito para la reacción análoga a una polimerización.

En el caso de que en la primera etapa del segundo procedimiento ya se empleen compuestos amínicos, se prefieren en particular unos compuestos amínicos como los que se describieron para el compuesto amínico **H**.

El compuesto amínico **H** tiene en este caso un punto de ebullición y un punto de inflamación que están situados más altos que la temperatura de reacción de la primera etapa. Además, el compuesto amínico **H** no debe de contener ningún grupo hidroxilo.

De manera preferida, en la primera etapa no se utiliza ninguna amina.

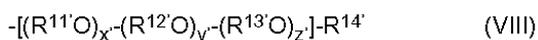
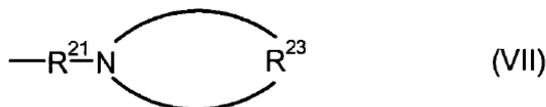
En una segunda etapa del segundo procedimiento, el polímero formado en la primera etapa, que tiene grupos de anhídrido junto a grupos de éster y eventualmente junto a grupos de amida, se hace reaccionar con un compuesto amínico **H'** a unas temperaturas que están situadas manifiestamente por debajo de 100°C, de manera preferida por debajo de 60°C, preferentemente por debajo de 40°C, para formar la amida. De manera preferida, la reacción se efectúa a unas temperaturas comprendidas entre 10°C y 60°C, de manera especialmente preferida entre 15 y 40°C, de manera todavía más preferida entre 20°C y 30°C. Esta reacción se puede realizar en condiciones moderadas y no necesita de ningún vacío, de tal manera que también se pueden emplear unos compuestos amínicos **H'** con un bajo punto de ebullición o sino unos compuestos amínicos **H'** que, adicionalmente al grupo amino, contienen también todavía grupos hidroxilo.

Si la preparación del polímero **P** se efectúa de acuerdo con este segundo procedimiento, unos ejemplos típicos de adecuados compuestos amínicos **H'** para la segunda etapa pueden ser representados por la fórmula (XI').



Por una parte, $R^{9''}$ y $R^{10''}$ pueden formar en común un anillo, que contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno. Ejemplos de tales compuestos amínicos **H'** son en particular 9H-carbazol, indolina, piperidina, morfolina, pirrolidina, 1,3-tiazolidina, 2,3-dihidro-1,3-tiazol e imidazol. Se adecua en particular la morfolina. Por otra parte, $R^{9''}$ y $R^{10''}$ pueden representar, independientemente unos de otros, H,

- un grupo alquilo de $C_1 - C_{12}$, un grupo cicloalquilo de $C_5 - C_9$, un grupo aralquilo de $C_7 - C_{12}$, un grupo hidroxialquilo, en particular $-CH_2CH_2-OH$ o
- $-CH_2CH(OH)CH_3$, o un compuesto de las fórmulas (VI), (VII) o (VIII).



los R^{21} representan en este caso, independientemente unos de otros, un grupo alquileo, de manera preferida un grupo alquileo de C_1 hasta C_4 , y los R^{22} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquilo de C_1 hasta C_4 . Los **X** son, independientemente unos de otros, un átomo de S, O o N, representando $r = 1$, en el caso de que **X** sea = S u O, o $r = 2$, en el caso de que **X** sea = N. R^{23} representa un grupo alquileo eventualmente con heteroátomos, y forma con el átomo de nitrógeno un anillo de 5 hasta 8 miembros, en particular un anillo de 6 miembros.

Los sustituyentes $R^{11'}$, $R^{12'}$ y $R^{14'}$ o respectivamente los índices x' , y' y z' tienen, independientemente unos de otros, los mismos significados que ya se definieron precedentemente..

Como grupo hidroxialquilo se prefiere el grupo $-CH_2CH_2-OH$ o $-CH_2CH(OH)CH_3$.

Adecuados compuestos amínicos **H'** son, por ejemplo, amoníaco, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, dietilamina, dibutilamina, dihexilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina y ciclooctilamina, dicitlohexilamina, 2-fenil-etilamina, bencilamina, xililamina; N,N-dimetil-etilendiamina, N,N-dietil-etilendiamina, 3,3'-imino-bis(N,N-dimetil-propilamina), N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dietil-1,3-propanodiamina, N,N,N'-trimetil-etilendiamina, 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.

Se prefiere especialmente el compuesto amínico **H'** escogido entre el conjunto que se compone de morfolina, 2-morfolin-4-il-etilamina, 2-morfolin-4-il-propilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, etanolamina, dietanolamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, dicitlohexilamina, bencilamina, 2-fenil-etilamina, N-(2-hidroxietil)etilendiamina, así como otras aminas, que son vendidas por ejemplo por la entidad Hunstman bajo el nombre Jeffamine® de la serie M, así como mezclas de éstas.

En un tercer procedimiento de preparación, el polímero **P** se prepara por medio de la polimerización por radicales. La ruta que pasa a través de la polimerización por radicales es el método más habitual, pero ella, no obstante, en el caso de ciertos compuestos especiales, es dificultada por la disponibilidad comercial de los correspondientes monómeros y requiere un costoso control del proceso.

El invento se refiere, por lo tanto, adicionalmente, a un polímero **P**, que es obtenible mediante la reacción de polimerización en presencia de por lo menos un agente formador de radicales de

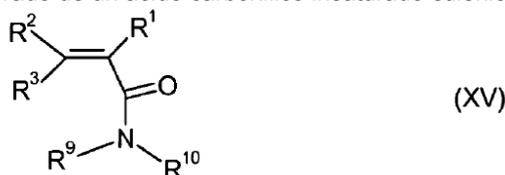
- (a) por lo menos un ácido mono- o dicarboxílico insaturado etilénicamente **M** o de un compuesto análogo a un ácido mono- o dicarboxílico insaturado etilénicamente; con
- (b) por lo menos un derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **K** de la fórmula (XIII);



y
(c) por lo menos un segundo derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **L** de la fórmula (XIV);



5 y eventualmente
(d) por lo menos un tercer derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **N** de la fórmula (XV);



10 y eventualmente
(e) por lo menos otro compuesto insaturado etilénicamente **Q** adicional.

15 En el caso de la preparación pasando a través de la polimerización por radicales, los monómeros individuales se emplean de manera preferida en unas proporciones de 5 a 95 % en moles, de manera preferida de 20 a 80 % en moles, de por lo menos un ácido mono- o dicarboxílico **M**, de 1 a 90 % en moles, de manera preferida de 15 a 70 % en moles de por lo menos un derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **K** de la fórmula (XIII), de 0,001 a 10 % en moles, de manera preferida de 0,01 a 6 % en moles, de manera especialmente preferida de 0,1 a 5 % en moles de por lo menos un segundo derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **L** de la fórmula (XIV), eventualmente de 0 a 30 % en moles, de manera preferida de 0 a 1 % en moles de por lo menos un tercer derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **N** de la fórmula (XV), y eventualmente de 0 a 30 % en moles, de manera preferida de 0 a 1 % en moles de por lo menos otro compuesto insaturado etilénicamente **Q** adicional, en cada caso referidas a la cantidad total de moles de los monómeros **M**, **K**, **L**, **N** y **Q**.

25 Los sustituyentes **R**¹, **R**², **R**³, **R**⁵, **R**⁶, **R**⁷, **R**⁸, **R**⁹ y **R**¹⁰ tienen, independientemente unos de otros, los mismos significados, que ya se describieron para las fórmulas (II), (III) o respectivamente (IV).

30 El ácido mono- o dicarboxílico insaturado etilénicamente **M** o el compuesto análogo al ácido mono- o dicarboxílico insaturado es de manera preferida ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido mesacónico o ácido crotónico, en particular ácido acrílico o ácido metacrílico. Se prefiere especialmente el ácido metacrílico. Por el concepto de "compuesto análogo a un ácido mono- o dicarboxílico", dentro del sentido del presente invento se entienden sales de ácidos, halogenuros de ácidos, anhídridos de ácidos y ésteres de ácidos, en particular ésteres alquílicos de ácidos.

35 El por lo menos un derivado de ácido carboxílico insaturado etilénicamente **K** de la fórmula (XIII) es de manera preferida un éster de ácido carboxílico, de manera especialmente preferida un éster de ácido acrílico o un éster de ácido metacrílico. Ejemplos de tales ésteres son (met)acrilatos de poli(alquilenglicoles). Se pueden utilizar varios monómeros de la fórmula (XIII) con diferentes sustituyentes **R**⁵ en combinación unos con otros. Se prefiere, por ejemplo, la utilización en común de poli(alquilenglicoles), en particular de unos poli(etilenglicoles) que tienen diferentes pesos moleculares.

40 El segundo derivado de ácido carboxílico insaturado etilénicamente **K** de la fórmula (XIV) es asimismo un éster de ácido carboxílico, de manera especialmente preferida un éster de ácido acrílico o un éster de ácido metacrílico. Ejemplos de tales ésteres son PET-(met)acrilatos. Tales ésteres de ácidos carboxílicos insaturados **K** se preparan a partir de ácidos mono- o dicarboxílicos y de poliéster-alcoholes, tales como los que se han descrito antes para los compuestos hidroxílicos **G** de la fórmula (X). De manera preferida, unos alcoholes de un poli(tereftalato de etileno) (PET), de un poli(tereftalato de butileno) (PBT) o de un poli(naftalato de etileno) (PEN) se esterifican con un ácido acrílico o metacrílico, de manera preferida con ácido metacrílico. Para la preparación, la relación molar del ácido al alcohol se escoge preferiblemente de tal manera que se obtenga preferiblemente un monoéster. Como derivados de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente **K** se prefieren los monoésteres. Se prefieren muy especialmente un PET-acrilato o PET-metacrilato, en particular un PET-monoéster con ácido acrílico o un PET-monoéster con ácido metacrílico. La preparación de los PET-ésteres se describe por ejemplo en el documento EP1178092A1.

El tercer derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **N** de la fórmula (XV) es una amida de ácido carboxílico. Como adecuadas amidas de ácidos carboxílicos se pueden emplear unas amidas de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados etilénicamente con compuestos amínicos **H'** de la fórmula (VIII'), en particular con compuestos monoamínicos **H** de la fórmula (VIII). Se prefieren especialmente unas amidas de ácido (met)acrílico, de manera preferida las poli(oxialquilen)-monoamidadas. Unos monómeros de amidas especialmente preferidos son las alquil-poli(alquilenglicol)-(met)acrilamidadas, de manera especialmente preferida las metil-poli(etilenglicol)-(met)acrilamidadas, las metil-poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol)-(met)acrilamidadas o las metil-poli(propilenglicol)-(met)acrilamidadas. Ejemplos de tales amidas de ácidos carboxílicos insaturados con aminas de la fórmula (VIII') son de manera preferida mono- o di-hidroxietil-(met)acrilamida, mono- o di-hidroxipropil-(met)acrilamida, mono- o di-ciclohexil-(met)acrilamida o N-alquil,-N-hidroxietil-(met)acrilamidadas o N-alquil,-N-hidroxipropil-(met)acrilamidadas. Se pueden utilizar una o varias de estas amidas de ácidos carboxílicos insaturados.

El polímero **P** encuentra su uso en diferentes sectores, en particular en la tecnología del hormigón y del cemento. El polímero **P** dispone de una propiedad especialmente buena como agente dispersante, en particular como agente licuador, para composiciones que fraguan por medios hidráulicos, es decir que la mezcla resultante tiene un comportamiento de fluencia significativamente más grande en comparación con el de una composición sin el agente dispersante, sin que la solidificación sea retardada manifiestamente. El comportamiento de fluencia se mide típicamente a través del grado de propagación. Por otra parte, se pueden conseguir unas mezclas que, con el mismo comportamiento de fluencia, requieren significativamente menos cantidad de agua, de tal manera que las propiedades mecánicas de la composición fraguada por medios hidráulicos son aumentadas grandemente.

En particular, el polímero **P** se adecua para la utilización como agente licuador para composiciones que fraguan por medios hidráulicos, en particular para un hormigón, mortero o yeso. Asimismo, el polímero **P** se adecua como agente dispersante para dispersiones acuosas.

Como sistemas o composiciones que fraguan por medios hidráulicos se pueden utilizar fundamentalmente todas las sustancias que fraguan por medios hidráulicos, que son conocidas para un experto en hormigones. En particular, en este caso se trata de agentes aglutinantes hidráulicos tales como cementos, tales como, por ejemplo, cementos Portland o cementos fundidos de tierra arcillosa y respectivamente sus mezclas con cenizas volantes, humo de sílice, escorias, arenas metalúrgicas y materiales de carga de piedra caliza. Otras sustancias que fraguan por medios hidráulicos, dentro del sentido del presente invento, son un yeso en la forma de anhídrita o de semihidrato, o una cal calcinada. Como composición que fragua por medios hidráulicos, se prefiere un cemento. Además, son posibles ciertas sustancias aditivas (conocidas como áridos) tales como arena, grava, piedras, polvo fino de cuarzo, gredas, así como unos componentes usuales como aditivos, tales como otros agentes licuadores para hormigón, por ejemplo, lignosulfonatos, condensados de naftaleno y formaldehído sulfonados, condensados de melamina y formaldehído sulfonados o poli(carboxilato-éteres), agentes aceleradores, agentes inhibidores de la corrosión, agentes retardadores, agentes reductores de la contracción, agentes antiespumantes o agentes formadores de poros.

Para la utilización conforme al invento, el polímero **P** se puede utilizar tanto en una forma líquida como también en una forma sólida, tanto a solas o bien como componente de un agente aditivo, en particular de un agente dispersante o un agente licuador. El invento se refiere por lo tanto adicionalmente a un agente aditivo en una forma líquida o sólida, que comprende por lo menos un polímero **P** conforme al invento.

El agente aditivo puede contener un polímero **P** individual o una mezcla de varios polímeros **P** diferentes. No obstante, también se pueden utilizar unos polímeros **P** con otros agentes dispersantes o licuadores distintos. El agente aditivo puede contener también otros componentes adicionales. Ejemplos de tales componentes adicionales son unos disolventes o aditivos tales como otros agentes licuadores, por ejemplo lignosulfonatos, condensados de naftaleno y formaldehído sulfonados, condensados de melamina y formaldehído sulfonados o poli(carboxilato-éteres) (PCE), agentes aceleradores, agentes retardadores, agentes reductores de la contracción, agentes antiespumantes o agentes formadores de espuma.

Según sean el procedimiento de preparación o la realización de la reacción, el agente licuador o el agente dispersante pueden contener además, adicionalmente al polímero **P**, unos compuestos libres a base de las sustancias de partida, en particular unos compuestos monohidroxílicos libres, tales como, por ejemplo, un poli(alquilenglicol), en particular un poli(etilenglicol) libre.

En el caso de que el polímero **P** se utilice en una forma líquida, para la reacción se utiliza de manera preferida un disolvente. Unos disolventes preferidos son, por ejemplo, hexano, tolueno, xileno, metil-ciclohexano, ciclohexano o dioxano, así como ciertos alcoholes, en particular etanol o isopropanol, y agua, siendo agua el disolvente preferido en la mayor parte de los casos.

El polímero **P** se puede presentar también en el estado de agregación sólido. Por el concepto de "polímeros en el estado de agregación sólido", dentro del sentido del invento se entienden unos polímeros, que se presentan a la temperatura ambiente en el estado de agregación sólido y, por ejemplo, son polvos, escamas, gránulos comprimidos, granulados o planchas, y que se pueden transportar y almacenar sin problemas en esta forma. En este

contexto, al realizar la preparación, el polímero **P** se puede transformar directamente al estado de agregación sólido, o en primer lugar se prepara en una forma líquida y a continuación se transforma, por ejemplo, a una forma pulverulenta, p.ej. mediante un secado por atomización, con ayuda de coloides protectores o de otros agentes coadyuvantes de desecación.

5 En el caso de que la amina de acuerdo con el segundo procedimiento sea añadida a éste tan sólo en una segunda etapa, por ejemplo la amina se puede disponer previamente en un disolvente, de manera preferida en agua, y el producto procedente de la primera etapa de reacción se puede añadir mediando agitación como una masa fundida polimérica o sino en una forma sólida, por ejemplo, como un polvo o en forma de escamas, o de un granulado. En el caso del uso de un disolvente, en la segunda etapa, caso de que esto sea deseado, se puede eliminar otra vez el disolvente, por ejemplo mediante aplicación de un vacío y/o de un calentamiento, o se puede diluir todavía más. No obstante, es posible que también la amina se presente en el estado de agregación sólido, o bien en o sobre un material de soporte.

15 En otro aspecto adicional, el presente invento se refiere a una mezcla, que contiene un agente aglutinante, la cual comprende por lo menos un agente aglutinante que fragua por medios hidráulicos, y por lo menos un polímero **P** conforme al invento. Como agente aglutinante entran en cuestión, por ejemplo, un yeso o cemento, en particular cementos Portland o cementos fundidos de tierra arcillosa, y respectivamente sus mezclas con cenizas volantes, humo de sílice, escorias, arenas metalúrgicas y materiales de carga de piedra caliza o cal calcinada, un polvo hidráulico latente o un polvo microscópico inerte. Dentro del concepto de "yeso" se cuenta cualquier forma conocida de yeso, en particular sulfato de calcio α -semihidrato, sulfato de calcio β -semihidrato o sulfato de calcio-anhidrita. Como mezclas que contienen agentes aglutinantes entran en cuestión de manera preferida unas composiciones de hormigón o composiciones de yeso.

20 Además, la mezcla puede contener otros áridos adicionales tales como arena, grava, piedras, polvo fino de cuarzo, gredas, así como unos componentes que son usuales como aditivos, tales como otros agentes licuadores, por ejemplo lignosulfonatos, condensados de naftaleno y formaldehído sulfonados, condensados de melamina y formaldehído sulfonados o poli(carboxilato-éteres) (PCE), agentes aceleradores, agentes retardadores, agentes reductores de la contracción, agentes antiespumantes o agentes formadores de espuma. El polímero **P** se utiliza de manera preferida en una proporción de 0,01 a 10 % en peso, referida al peso del agente aglutinante, con el fin de conseguir el efecto deseado. También se pueden utilizar varios polímeros **P**, con el fin de conseguir el deseado efecto.

25 En otro aspecto adicional, el presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla que contiene un agente aglutinante, añadiéndose al agente aglutinante el por lo menos un polímero **P** por separado o mezclado previamente como un agente aditivo en una forma sólida o líquida.

35 Es especialmente adecuada la adición del polímero **P** en una forma sólida. Así, el polímero **P** en el estado de agregación sólido puede ser un componente de una composición de cemento, una denominada mezcla seca, que es almacenable durante un prolongado período de tiempo, y se envasa típicamente en sacos o se almacena en silos, y pasa al empleo. Una tal mezcla seca es empleable también después de un prolongado período de tiempo de almacenamiento y tiene una buena capacidad de corrimiento. El polímero **P** puede ser añadido también a una usual composición de hormigón o composición de yeso al realizar la adición del agua o poco antes o poco después de la adición del agua. Como especialmente adecuada se ha manifestado en este contexto la adición del polímero **P** en forma de una solución o dispersión acuosa, en particular como un agua de amasadura o como una parte del agua de amasadura. La preparación de la solución o dispersión acuosa se efectúa mediante adición de agua al realizar la preparación del polímero **P** o mediante una mezclado posterior del polímero **P** con agua. Típicamente, en este caso, la proporción del polímero **P** es de 10 a 90 % en peso, en particular de 20 a 50 % en peso, referido al peso de la solución o dispersión acuosa. Según sea el tipo del polímero **P**, resulta una dispersión o una solución. Se prefiere una solución.

40 El polímero **P** conforme al invento puede ser un componente de una composición acuosa, que es estable en almacenamiento durante un prolongado período de tiempo, o puede ser un componente de una composición que fragua por medios hidráulicos. Como componente de una composición que fragua por medios hidráulicos, el polímero **P** puede ser añadido a una usual composición que fragua por medios hidráulicos, al realizar la adición del agua o poco antes o poco después de la adición del agua. Como especialmente adecuada se ha manifestado en este contexto la adición del polímero **P** en forma de una solución o dispersión acuosa, en particular como agua de amasadura o como una parte del agua de amasadura.

45 El polímero **P** dispone de unas propiedades particularmente buenas como agente licuador para composiciones que fraguan por medios hidráulicos, en particular para composiciones cementosas, es decir, que en el caso de unas relaciones del agua al cemento (*a/c*) que son usuales en la tecnología del cemento o del hormigón, la mezcla resultante tiene un comportamiento de fluencia significativamente más grande en comparación con una composición sin el agente licuador. El comportamiento de fluencia se mide típicamente a través del grado de propagación. Por otra parte, se pueden conseguir unas mezclas que, con un mismo comportamiento de fluencia, requieren una cantidad significativamente menor de agua, de tal manera que son aumentadas grandemente las propiedades

mecánicas de la composición endurecida, que fragua por medios hidráulicos.

También es sorprendente el hecho de que el polímero **P** conforme al invento presenta unas buenas propiedades licuadoras tanto en composiciones de hormigón así como también en composiciones de yeso.

5 Ejemplos

1. Prescripción de preparación para el polímero **P-1** conforme al invento, preparado mediante una reacción análoga a una polimerización

En un matraz de fondo redondo, equipado con un agitador mecánico (mecanismo agitador IKA®), un termómetro, un tubo para la introducción de gas y un puente de destilación, se dispusieron previamente 240 g de una solución acuosa al 40 por ciento (que corresponde a aproximadamente 1 mol de unidades de ácido) de un poli(ácido metacrílico) (PMAS, con un peso molecular medio M_w de aproximadamente 4.500 g/mol) y 2,5 g de un ácido sulfúrico al 50 por ciento. La mezcla se calentó a 50°C y se añadieron 360 g de un poli(etilenglicol)-monometil-éter (MPEG, con un peso molecular medio M_w de aproximadamente 1.000 g/mol). La mezcla de reacción se calentó a 175°C bajo una corriente de N_2 . El agua contenida en la mezcla así como el agua de reacción se separaron por destilación continuamente bajo una corriente de N_2 . Al haberse alcanzado esa temperatura, se añadieron a la mezcla de reacción 4,0 g de una solución acuosa al 50 por ciento de lejía de sosa y 4,0 g de un PET-alcohol (HOOPOL® F-1360, obtenible de Synthesia Española, S.A.) y se aplicó un vacío de 80 mbar. Después de 2 1/2 horas se ha alcanzado una conversión total por reacción. La masa fundida polimérica se vertió facultativamente en cubetas de aluminio con un diámetro de aproximadamente 100 mm y una altura de aproximadamente 7 mm y se dejó solidificar, o sino, después de haber enfriado a <100°C, se mezcló con 475 g de agua, con el fin de obtener una solución polimérica al 50 %.

Los polímeros **P-2** hasta **P-6** se prepararon de la misma manera que el polímero **P-1** con las sustancias de partida y las proporciones indicadas en la **Tabla 1**. En este caso, como poli(ácido carboxílico) se utilizó un poli(ácido metacrílico) (PMAS, con un peso molecular medio M_w de aproximadamente 4.500 g/mol) como una solución acuosa al 40 por ciento o respectivamente un poli(ácido acrílico) (PAS, con un peso molecular medio M_w de aproximadamente 6.000 g/mol) como una solución acuosa al 50 por ciento, como compuesto monohidroxílico **F** de acuerdo con la fórmula (IX) se utilizó un poli(etilenglicol)-monometil-éter con un peso molecular medio M_w de 1.000 g/mol (MPEG-1000), y como compuesto hidroxílico **G** de acuerdo con la fórmula (X) se utilizó un PET-alcohol (HOOPOL® F-1360, obtenible de Synthesia Española, S.A.). Como compuesto amínico **H** de acuerdo con la fórmula (XI) se utilizó Jeffamine® M-2070 (Jeffamine®), obtenible de Huntsman.

Tabla 1: Polímeros **P-1** hasta **P-5** conformes al invento. Las proporciones de las unidades individuales se indican en % en moles, referidas a la cantidad total de moles de todas las unidades del polímero. Abreviaturas utilizadas:

Polímero	Poli(ácido carboxílico) (% en moles)	Compuesto F (MPEG-1000, % en moles)	% en moles de PET compuesto G	Compuesto amínico H (Jeffamine®, % en moles)
P-1	72,84 de PMAS	26,22	0,94	0
P-2	73,18 de PMAS	26,36	0,47	0
P-3	72,16 de PMAS	25,98	1,86	0
P-4	72,84 de PAS	26,22	0,94	0
P-5	72,74 de PMAS	26,18	0,94	0,14

PMAS = poli(ácido metacrílico); PAS = poli(ácido acrílico); MPEG-1000 = poli(etilenglicol)-monometil-éter con un peso molecular medio M_w de aproximadamente 1.000 g/mol; PET = poli(tereftalato de etileno).

2. Prescripción de preparación para el polímero **P-6** conforme al invento, preparado mediante una polimerización por radicales

En un matraz de fondo redondo con una capacidad de 2.000 ml, equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un refrigerador 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. Tan pronto como se hubo alcanzado esta temperatura, se añadieron al mismo tiempo, a través de diferentes bombas dosificadoras, la mezcla de monómeros (que se compone de 541 g de una solución acuosa al 50 por ciento de un éster de ácido metacrílico con un poli(etilenglicol)-monometil-éter (M_w 1.000 g/mol, obtenible como Bisomer S10W de Cognis GmbH, Alemania), 64,5 g de ácido metacrílico (obtenible de Fluka, Suiza), 4 g de un PET-éster de ácido metacrílico (PET-éster de MAS de HOOPOL® F-1360 y ácido metacrílico en la relación molar de 1:1, preparado por ejemplo tal como se describe en el documento EP1178092A1) y 150 g de agua) y se añade dosificadamente una solución de 2,5 g de peroxodisulfato de sodio en 100 g de agua en el transcurso de 4 horas. A continuación, se dejó reaccionar posteriormente a 85-90°C hasta que el ensayo en cuanto a peróxidos fue negativo.

Los polímeros **P-7** hasta **P-12** se prepararon de la misma manera que el polímero **P-6** con las sustancias de partida

y las proporciones indicadas en la **Tabla 2**.

En este caso, se utilizaron los siguientes monómeros: como ácido carboxílico **M** se utilizó el ácido metacrílico (MAS); como éster de un ácido carboxílico **K** de la fórmula (XIII) se utilizó Bisomer S10W o S20W con un peso molecular medio M_w de 1.000 g/mol o respectivamente de 2.000 g/mol, obtenible de Cognis GmbH, Alemania; y como éster de un ácido carboxílico **L** de la fórmula (XIV) se utilizó un PET-éster de ácido metacrílico (PET-éster de MAS, preparado a partir de HOOPOL® F1360 y de ácido metacrílico en la relación molar de 1:1, tal como se describe por ejemplo en el documento EP1178092A1) o un PET-éster de ácido acrílico (PET-éster de AS, preparado a partir de HOOPOL® F-1360 y ácido acrílico en la relación de 1:1, tal como se describe por ejemplo en el documento EP1178092A1).

Tabla 2: Polímeros **P-6** hasta **P-12** conformes al invento. Abreviaturas utilizadas: MAS = ácido metacrílico, S10W = un metoxi-poli(metacrilato de etilenglicol) con un M_w de 1.000 g/mol, S20W = un metoxi-poli(metacrilato de etilenglicol) con un M_w de 2.000 g/mol, PET-éster de MAS = un poli(tereftalato de etileno)-éster de ácido metacrílico, PET-éster de AS = un poli(tereftalato de etileno)-éster de ácido acrílico

Polímero	MAS (% en moles)	Éster K (% en moles)	PET-éster L	% en moles del PET-éster
P-6	73,97	24,98 de S10W	PET-éster de MAS	1,04
P-7	73,63	23,15 de S10W	PET-éster de MAS	3,22
P-8	73,81	23,61 de S20W	PET-éster de MAS	2,58
P-9	72,08	21,62 de S20W	PET-éster de MAS	6,31
P-10	73,95	24,97 de S10W	PET-éster de AS	1,08
P-11	72,18	22,53 de S10W	PET-éster de AS	5,29
P-12	84,10	14,67 de S20W	PET-éster de AS	1,23

3. Ensayos en morteros

La eficacia de los polímeros conformes al invento se ensayó en un mortero.

Composición de la mezcla de mortero (MM): (grano de tamaño máximo 8 mm)	Cantidad
cemento (Schweizer CEM I 42.5)	750 g
material de carga de piedra caliza	141 g
arena de 0-1 mm	738 g
arena de 1-4 mm	1.107 g
arena de 4-8 mm	1.154 g

Las arenas, el material de carga y el cemento se mezclaron en seco durante 1 minuto en un mezclador Hobart. En el transcurso de 30 segundos, se añadió el agua de amasadura, en la que se había disuelto un 0,8 % en peso, referido al cemento, de una solución acuosa al 30 % de un polímero conforme al invento, y se mezcló todavía durante otros 2,5 minutos. La solución acuosa al 30 %, que contiene 30 % en peso del polímero conforme al invento, contiene, además de esto, aproximadamente 1 % en peso de un agente antiespumante. El período de tiempo total de mezclado en estado húmedo fue de 3 minutos. El índice de agua/cemento (índice a/c) fue de 0,44.

El grado de propagación del mortero se determinó según la norma EN 1015-3.

El contenido de aire del mortero se determinó de manera correspondiente a la norma EN 196-1.

El Ejemplo de comparación **V-1** es un habitual agente licuador a base de un éster de un policarboxilato (PCE), tal como se describe en el Ejemplo 3 en el documento EP0604676A1.

Tabla 3: Grado de propagación (GP) en mm después de 0, 30, 60 y 90 minutos (min) y contenido de poros de aire en %

Polímero	GP(mm)				Aire (%)
	0 min	30 min	60 min	90 min	
P-1	200	190	190	178	2,4
P-2	200	191	175	180	2,3
P-3	185	176	170	179	2,3
P-4	132	142	158	170	2,1
P-5	212	174	172	160	2,2
P-6	242	230	228	220	2,5
P-7	250	220	216	206	1,8
P-8	230	220	202	190	2,5
P-9	202	170	155	148	2,5
P-10	240	230	218	206	1,8
P-11	223	208	190	190	2,4
P-12	236	218	200	182	2,2
V-1	170	132	125	120	2,5

5 Los resultados presentados en la Tabla 3 muestran que los polímeros conformes al invento tienen unas sobresalientes propiedades licuadoras en comparación con los polímeros V-1 habituales. Este hecho lo ponen de manifiesto sobre todo los valores del grado de propagación después de 30 hasta 90 minutos, es decir, que el grado de propagación se muestra relativamente constante durante más de 90 minutos. Se consiguen unos resultados especialmente buenos con unos polímeros, que son preparados mediante una polimerización por radicales, por ejemplo los polímeros P-7, P-10 y P-12. Estos polímeros tienen también un muy bajo contenido de poros de aire. Asimismo, se alcanzan unos buenos resultados con unos polímeros, que son preparados mediante una reacción análoga a una polimerización y que como poli(ácido carboxílico) utilizan el ácido metacrílico, por ejemplo, los polímeros P-1 y P-2.

15 4. Comportamiento de fluencia en el sulfato de calcio α -semihidrato

Para producir una suspensión espesa de yeso, a 120 g de agua se les añadió el polímero en una proporción definida de acuerdo con la Tabla 4, luego se espolvorearon 300 g de sulfato de calcio α -semihidrato (constituido sobre la base del yeso REA de Knauf Gips KG, Alemania) y se agitó durante 1 minuto a 1.000 rpm. El grado de propagación se determinó después de 2, 5 y 10 minutos con el minicono con un diámetro de 50 mm y una altura de 51 mm y un contenido de aproximadamente 100 ml.

El Ejemplo de comparación V-2 es un agente licuador para yeso, preparado sobre la base de melamina, que se puede adquirir comercialmente (Melment® F15G de BASF).

Tabla 4: Grado de propagación (GP) en mm y final de la consolidación (C) en minutos (min) y segundos (s)

	Dosificación (% en peso, ref. al α -semihidrato)	Final de la C (min:s)	GP							
			2 min	5 Min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	35 min
sin	0,0	16:20	113	105	62					
V-2	0,2	32:00	178	178	175	170	155			
P-5	0,1	24::00	175	181	172	145	50			
P-6	0,1	35:00	208	213	212	215	208	195	106	
P-10	0,1	43:40	197	203	205	206	207	204	194	166

30 La Tabla 4 muestra que, en una suspensión espesa pura de yeso a base de sulfato de calcio α -semihidrato, el grado de propagación y por consiguiente la elaborabilidad de las composiciones de yeso, que contienen los polímeros P-5, P-6 o P-10 conformes al invento, es muy bueno/a. El habitual agente licuador para yeso (V-2) que está basado en melamina, tan solo en el caso de una dosificación doble tiene el grado de propagación que se consigue con los polímeros conformes al invento.

35 5. Comportamiento de fluencia en el sulfato de calcio β -semihidrato

Para una suspensión espesa de yeso se dispusieron previamente 136 g de agua con el agente licuador en una dosificación indicada en la Tabla 5, luego se introdujeron por espolvoreo 200 g de sulfato de calcio β -semihidrato (constituido sobre la base del yeso REA de Knauf Gips KG, Alemania) en el transcurso de 15 segundos y la suspensión espesa de yeso se dejó sedimentar durante 45 segundos. A continuación, se agitó intensamente a mano

con un batidor durante 1 minuto. El minicono con un diámetro de 50 mm y una altura de 51 mm se rellenó y se determinó el grado de propagación (GP) después de 2:15 minutos.

5 Tabla 5: Grado de propagación (GP) en mm y comienzo de la consolidación (comienzo de la C) y final de la consolidación (final de la C) en minutos (min) y segundos (s)

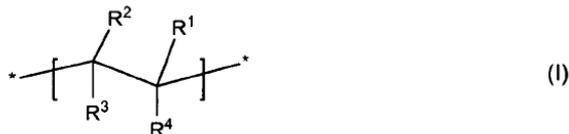
	Dosificación (% en peso, referido al sulfato de calcio β - semihidrato)	Comienzo de la C (min:s)	Final de la C (min:s)	GP en mm después de 2:15 (min:s)
sin	0,0	04:41	11:25	184
P-1	0,2	07:50	16:15	206
P-5	0,2	05:20	12:10	208
P-6	0,2	05:03	13:35	213
P-10	0,2	06:20	14:20	208
V-2	0,2	05:15	12:30	205

10 La Tabla 5 muestra que en una suspensión espesa pura de yeso a base de sulfato de calcio β -semihidrato, el grado de propagación y por consiguiente la elaborabilidad de las composiciones de yeso, que contiene conforme al invento los polímeros **P-1**, **P-5**, **P-6** y **P-10**, es muy bueno/a.

15 Por supuesto que el invento no está restringido a los Ejemplos de realización que se han mostrado y descrito. Se da por entendido que las características antes mencionadas del invento son aplicables no solamente en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras modificaciones, combinaciones y variaciones o a solas, sin abandonar el marco del invento tal como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

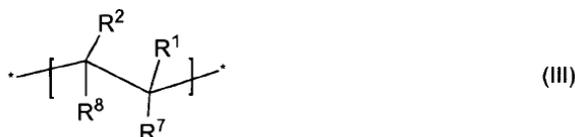
1. Polímero **P**, que contiene grupos de éster, y que comprende
 a) por lo menos una unidad estructural **A** de la fórmula (I):



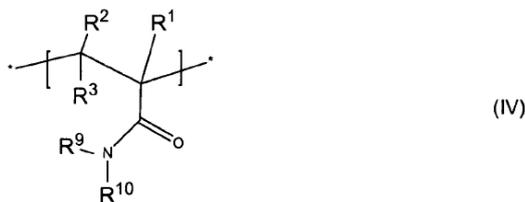
- 5 (b) por lo menos una unidad estructural **B** de la fórmula (II):



- (c) por lo menos una unidad estructural **C** de la fórmula (III):

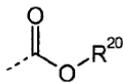


- 10 eventualmente
 (d) por lo menos una unidad estructural **D** de la fórmula (IV):

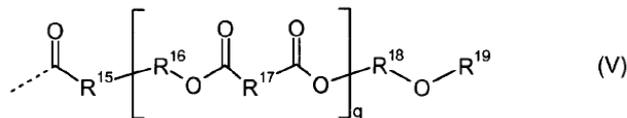


- y eventualmente
 (e) por lo menos una unidad estructural adicional **E**;

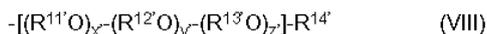
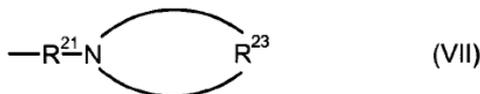
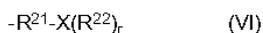
- 15 representando los **R¹**, independientemente unos de otros, H, CH₂COOM o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,
 representando los **R²**, independientemente unos de otros, H, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, COOM o CH₂COOM;
 representando los **R³**, independientemente unos de otros, H, CH₃, COOM o CH₂COOM; y
 20 representando los **R⁴**, independientemente unos de otros, COOM;
 o pudiendo formar **R³** con **R⁴** un anillo junto a -CO-O-CO-;
 significando **M** H, un radical alquilo de C₁ - C₅, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo u otros átomos de metales bi- o trivalentes, amonio, un grupo de amonio orgánico, o una mezcla de éstos;
 representando los **R⁵**, independientemente unos de otros



- 25 representando **R²⁰** -[(R¹¹O)_x-(R¹²-O)_y-(R¹³O)_z]-R¹⁴;
 significando **R¹¹**, **R¹²** y **R¹³**, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C₂ - C₄ con un orden de sucesión de las unidades (R¹¹O), (R¹²O) y (R¹³O) en cualquier secuencia arbitraria posible;
 representando **R¹⁴** H, un radical alquilo o cicloalquilo de C₁ - C₁₂, un radical alquilarilo o un radical aralquilo de C₇ - C₂₀, o un radical arilo sustituido o sin sustituir;
 30 teniendo **x**, **y**, **z**, independientemente unos de otros, en cada caso los valores 0 - 250 y siendo **x + y + z = 3 - 250**;
 representando los **R⁶**, independientemente unos de otros, H, CH₃, COOM, CH₂COOM o un sustituyente tal como se define para **R⁵** o **R⁷**.
 representando **R⁷** un radical de la fórmula (V);



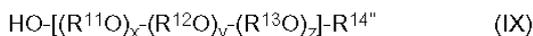
- representando q un número de 1 a 100;
- representando los R^{15} , independientemente unos de otros, O u $-O-(R^{27})_t$,
- representando los R^{27} , independientemente unos de otros, un grupo oxialquileno de $C_1 - C_{12}$ o uno o varios grupos oxialquileno de $C_2 - C_4$, con un orden de sucesión en cualquier secuencia arbitraria posible;
- siendo los t , independientemente unos de otros, un número entero, y teniendo el valor de 1, en el caso de que R^{27} sea un grupo oxialquileno de $C_1 - C_{12}$, y teniendo en cada caso el valor de 1 -150, en el caso de que R^{27} sea uno o varios grupos oxialquileno de $C_2 - C_4$;
- representando R^{16} y R^{18} , independientemente unos de otros, un grupo alquileno de $C_2 - C_6$;
- representando los R^{17} , independientemente unos de otros, un grupo fenileno o un grupo naftileno;
- representando los R^{19} , independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, un grupo hidroxialquilo de $C_2 - C_{12}$, en particular $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ o $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, un radical arilo sustituido o sin sustituir, o representando $-(R^{25})_s\text{-R}^{26}$,
- representando los R^{25} , independientemente unos de otros, uno o varios grupos oxialquileno de $C_2 - C_4$ con un orden de sucesión en cualquier secuencia arbitraria posible,
- siendo los s , independientemente unos de otros, un número entero y teniendo en cada caso el valor de 1 - 150,
- representando los R^{26} , independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir,
- representando los R^8 , independientemente unos de otros, H, CH_3 , COOM , CH_2COOM o un sustituyente tal como los que se definen para R^5 o R^7 ;
- formando R^9 y R^{10} en común un anillo, que contiene eventualmente oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno adicionales;
- o representando R^9 y R^{10} , independientemente unos de otros, H, un grupo alquilo de $C_1 - C_{20}$, un grupo cicloalquilo de $C_5 - C_9$, un grupo aralquilo de $C_7 - C_{12}$, un grupo hidroxialquilo o un compuesto de las fórmulas (VI), (VII) u (VIII),



- representando los R^{21} , independientemente unos de otros, un grupo alquileno, y los R^{22} , independientemente unos de otros, un grupo alquilo de C_1 hasta C_4 , y representando los X , independientemente unos de otros, S, O o N, siendo $r = 1$, en el caso de que X sea = S u O, ó $r = 2$, en el caso de que X sea = N;
- siendo R^{23} un grupo alquileno eventualmente con heteroátomos;
- significando R^{11} , R^{12} y R^{13} , en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileno de $C_2 - C_4$, con un orden de sucesión de las unidades (R^{11}O) , (R^{12}O) y (R^{13}O) en cualquier secuencia arbitraria posible;
- representando R^{14} un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir;
- y teniendo los x' , y' , z' , independientemente unos de otros, en cada caso los valores de 0 - 100, y siendo $x' + y' + z' = 1 - 100$.

2. Polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 1, que es obtenible o se prepara mediante una reacción análoga a una polimerización de esterificación y eventualmente mediante una amidación de un poli(ácido carboxílico).

3. Polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 2, que es obtenible mediante la reacción de
 (a) por lo menos un poli(ácido carboxílico) o un compuesto análogo a un poli(ácido carboxílico); y
 (b) por lo menos un compuesto monohidroxílico **F** de la fórmula (IX)

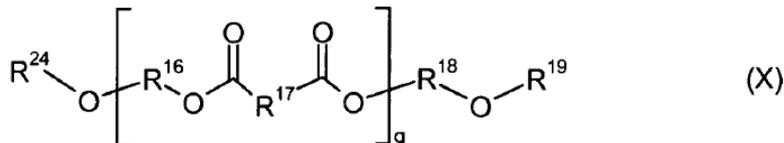


- significando R^{11} , R^{12} y R^{13} , en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileno de $C_2 - C_4$ con un orden de sucesión de las unidades (R^{11}O) , (R^{12}O) y (R^{13}O) en cualquier secuencia arbitraria posible;
- representando R^{14} un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o

un radical arilo sustituido o sin sustituir;

teniendo **x**, **y**, **z** tienen, independientemente unos de otros, en cada caso los valores de 0 - 250 y siendo $x + y + z = 3 - 250$; y

(c) por lo menos un compuesto hidroxílico **G** de la fórmula (X)



5

representando **q** un número de 1 a 100;

representando **R¹⁶** y **R¹⁸**, en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C₂ - C₆;

representando los **R¹⁷**, independientemente unos de otros, un grupo fenileno o un grupo naftileno;

representando los **R¹⁹**, independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de C₁ - C₁₂, un radical alquilarilo o aralquilo de C₇ - C₂₀, un grupo hidroxialquilo de C₂ - C₁₂, en particular -CH₂CH₂-OH o -CH₂CH(OH)CH₃, un radical arilo sustituido o sin sustituir, o representado -(R²⁵)_s-R²⁶,

representando los **R²⁴**, independientemente unos de otros, H, un grupo hidroxialquilo de C₁ - C₁₂, en particular -CH₂CH₂-OH o -CH₂CH(OH)CH₃ o representando -(R²⁵)_s-H,

representando los **R²⁵**, independientemente unos de otros, uno o varios grupos oxalquileo de C₂ - C₄ con un orden de sucesión en cualquier secuencia arbitraria posible, siendo los **s**, independientemente unos de otros, un número entero y teniendo en cada caso el valor de 1 - 150,

representando los **R²⁶**, independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de C₁ - C₁₂, un radical alquilarilo o aralquilo de C₇ - C₂₀, o un radical arilo sustituido o sin sustituir; y eventualmente

(d) por lo menos un compuesto amínico **H** de la fórmula (XI)

20



y/o por lo menos un compuesto amínico **H'** de la fórmula (XI')



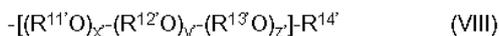
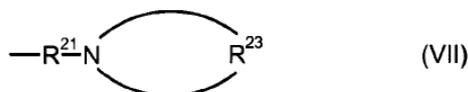
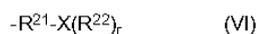
formando **R^{9'}** y **R^{10'}** en común un anillo, que contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno;

o representando **R^{9'}** y **R^{10'}**, independientemente unos de otros, H, un grupo alquilo de C₈ - C₂₀, un grupo cicloalquilo de C₅ - C₉, un grupo aralquilo de C₇ - C₁₂, o un compuesto de la fórmula (VI), (VII) u (VIII),

formando **R^{9''}** y **R^{10''}** en común un anillo, que contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno;

o representando **R^{9''}** y **R^{10''}**, independientemente unos de otros, H, un grupo alquilo de C₁ - C₁₂, un grupo cicloalquilo de C₅ - C₉, un grupo aralquilo de C₇ - C₁₂, un grupo hidroxialquilo, o un compuesto de las fórmulas (VI), (VII) u (VIII),

30



35

representando los **R²¹**, independientemente unos de otros, un grupo alquileo, y los **R²²**, independientemente unos de otros, un grupo alquilo de C₁-C₄, y los **X**, independientemente unos de otros, S, O o N, siendo **r** = 1, en el caso de que **X** sea = S u O, o **r** = 2, en el caso de que **X** sea = N;

siendo **R²³** un grupo alquileo eventualmente con heteroátomos;

significando **R^{11'}**, **R^{12'}** y **R^{13'}**, en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C₂ - C₄, con un orden de sucesión de las unidades (R^{11'}O), (R^{12'}O) y (R^{13'}O) en cualquier secuencia arbitraria posible;

40

representando **R^{14'}** un radical alquilo o cicloalquilo de C₁ - C₁₂, un radical alquilarilo o aralquilo de C₇ - C₂₀, o un radical alquilo sustituido o sin sustituir.

teniendo los **x'**, **y'**, **z'**, independientemente unos de otros, en cada caso los valores de 0 - 100, y siendo $x' + y' + z' = 1 - 100$; y

45

eventualmente

e) por lo menos otro compuesto **J** adicional.

4. Polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el por lo menos un poli(ácido carboxílico) o el compuesto análogo a un poli(ácido carboxílico) se hace reaccionar con por lo menos un compuesto monohidroxílico **F** de la fórmula (IX) y con por lo menos un compuesto hidroxílico **G** de la fórmula (X) y eventualmente con por lo menos un compuesto aminico **H** de la fórmula (XI) y eventualmente con por lo menos otro compuesto **J** adicional, a una temperatura hasta de 200°C, de tal manera que resultan grupos de anhídrido, y porque, en una segunda etapa, los grupos de anhídrido que se han formado en la primera etapa, se hacen reaccionar total o parcialmente con un compuesto aminico **H'** de la fórmula (XI') a unas temperaturas situadas manifiestamente por debajo de 100°C para dar la amida.

5. Polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado por que** el compuesto análogo al poli(ácido carboxílico) se escoge entre el conjunto que se compone de sales de ácidos, halogenuros de ácidos, anhídridos de ácidos y ésteres de ácidos.

6. Polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 1, que es obtenible o se prepara mediante una reacción de polimerización por radicales.

7. Polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 6, que es obtenible por la reacción de polimerización en presencia de por lo menos un agente formador de radicales de

- (a) por lo menos un ácido mono- o dicarboxílico insaturado etilénicamente **M** o de un compuesto análogo a un ácido mono- o dicarboxílico insaturado etilénicamente **M**; con
- (b) por lo menos un derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **K** de la fórmula (XIII);



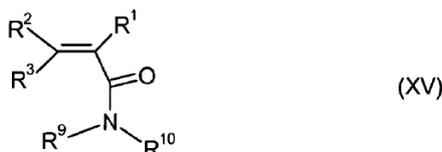
y con

- (c) por lo menos un segundo derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **L** de la fórmula (XIV);



y eventualmente con

- (d) por lo menos un tercer derivado de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente **N** de la fórmula (XV);



y eventualmente con

- (e) por lo menos otro compuesto insaturado etilénicamente **Q** adicional.

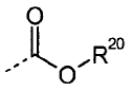
representando los **R**¹, independientemente unos de otros, H, CH₂COOM o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

representando los **R**², independientemente unos de otros, H, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, COOM o CH₂COOM;

representando los **R**³, independientemente unos de otros, H, CH₃, COOM o CH₂COOM;

significando **M** H, un radical alquilo de C₁-C₅, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo u otros átomos de metales bi- o trivalentes, amonio, un grupo de amonio orgánico, o una mezcla de éstos;

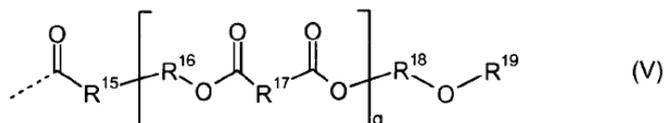
representando los **R**⁵, independientemente unos de otros,



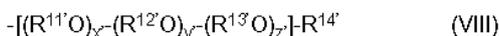
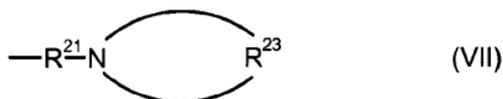
representando **R**²⁰ -[(R¹¹O)_x-(R¹²-O)_y-(R¹³O)_z]-R¹⁴;

significando **R**¹¹, **R**¹² y **R**¹³, en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C₂ - C₄ con un orden de sucesión de las unidades (R¹¹O), (R¹²O) y (R¹³O) en cualquier secuencia arbitraria posible;

representando R^{14} H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir;
 teniendo x, y, z , independientemente unos de otros, en cada caso los valores de 0 - 250 y siendo $x + y + z = 3 - 250$;
 representando los R^6 , independientemente unos de otros, H, CH_3 , COOM, CH_2COOM o un sustituyente tal como se define para R^5 o R^7 ;
 representando R^7 un radical de la fórmula (V);



representando q un número de 1 a 100;
 representando los R^{15} , independientemente unos de otros, O u $-O-(R^{27})_t$;
 representando los R^{27} , independientemente unos de otros, un grupo oxialquileno de $C_1 - C_{12}$, o uno o varios grupos oxialquileno de $C_2 - C_4$, con un orden de sucesión en cualquier secuencia arbitraria posible;
 siendo los t , independientemente unos de otros, un número entero, y teniendo el valor de 1, en el caso de que R^{27} sea un grupo oxialquileno de $C_1 - C_{12}$, y teniendo en cada caso el valor de 1 - 150, en el caso de que R^{27} sea uno o varios grupos oxialquileno de $C_2 - C_4$;
 representando R^{16} y R^{18} , en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileno de $C_2 - C_6$;
 representando los R^{17} , independientemente unos de otros, un grupo fenileno o un grupo naftileno;
 representando los R^{19} , independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, un grupo hidroxialquilo de $C_2 - C_{12}$, en particular $-CH_2CH_2-OH$ o $-CH_2CH(OH)CH_3$, un radical arilo sustituido o sin sustituir, o representando $-(R^{25})_s-R^{26}$;
 representando los R^{25} , independientemente unos de otros, uno o varios grupos oxialquileno de $C_2 - C_4$ con un orden de sucesión en cualquier secuencia arbitraria posible,
 siendo los s , independientemente unos de otros, un número entero y teniendo en cada caso el valor de 1 - 150,
 representando los R^{26} , independientemente unos de otros, H, un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir.
 representando los R^9 , independientemente unos de otros, H, CH_3 , COOM, CH_2COOM o un sustituyente tal como se define para R^5 o R^7 ;
 formando R^9 y R^{10} en común un anillo, que contiene eventualmente oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno;
 representando R^9 y R^{10} , independientemente unos de otros, un grupo alquilo de $C_1 - C_{20}$, un grupo cicloalquilo de $C_5 - C_9$, un grupo aralquilo de $C_7 - C_{12}$, un grupo hidroxialquilo o un compuesto de las fórmulas (VI), (VII) u (VIII),



representando los R^{21} , independientemente unos de otros, un grupo alquileno, y los R^{22} , independientemente unos de otros, un grupo alquilo de C_1 hasta C_4 , y los X , independientemente unos de otros, S, O o N, siendo $r = 1$, en el caso de que X sea = S u O, ó $r = 2$, en el caso de que X sea = N;
 siendo R^{23} un grupo alquileno eventualmente con heteroátomos;
 significando R^{11} , R^{12} y R^{13} , en cada caso independientemente unos de otros, un grupo alquileno de $C_2 - C_4$, con un orden de sucesión de las unidades $(R^{11}O)$, $(R^{12}O)$ y $(R^{13}O)$ en cualquier secuencia arbitraria posible;
 representando R^{14} un radical alquilo o cicloalquilo de $C_1 - C_{12}$, un radical alquilarilo o aralquilo de $C_7 - C_{20}$, o un radical arilo sustituido o sin sustituir.
 teniendo los x', y', z' , independientemente unos de otros, en cada caso los valores de 0 - 100, y siendo $x' + y' + z' = 1 - 100$.

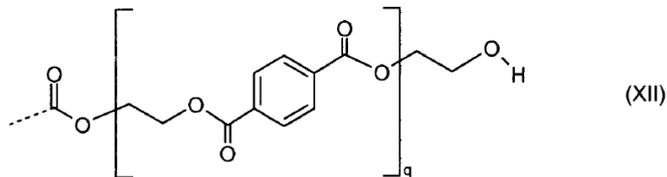
8. Polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** R^1 es H o CH_3 y R^2, R^3 y **M** representan H.

9. Polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** R^6 y R^8 representan H.

10. Polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** $R^{16} = R^{18}$ y representa un grupo alquileno de C_2 o C_4 .

11. Polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** R^{17} representa un grupo fenileno.

12. Polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, siendo R^7 un radical de la fórmula (XII)



5

representando q un número de 1 a 100, de manera especialmente preferida de 1 a 50.

13. Polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, representando q un número de 1 a 30.

10 14. Polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que los** R^{11} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C_2 , los R^{12} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C_3 y los R^{13} representan, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C_4 , y siendo el orden de sucesión de ($R^{11}O$), ($R^{12}O$) y ($R^{13}O$) aleatorio, alternante o por bloques.

15 15. Polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** R^{20} comprende por lo menos 30 % en moles de las unidades ($R^{11}O$), de manera preferida de 50 hasta 100 % en moles de las unidades ($R^{11}O$), de manera aún más preferida de 80 hasta 100 % en moles de las unidades ($R^{11}O$), referido a la cantidad total de moles de todas las unidades ($R^{11}O$), ($R^{12}O$) y ($R^{13}O$).

20 16. Polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende de 5 a 95 % en moles, de manera preferida de 20 a 80 % en moles de la unidad estructural **A** de la fórmula (I), de 1 a 90 % en moles, de manera preferida de 15 a 70 % en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (II), de 0,001 a 30 % en moles, de manera preferida de 0,01 a 6 % en moles de la unidad estructural **C** de la fórmula (III), eventualmente de 0 a 30 % en moles, de manera preferida de 0 a 1 % en moles de la unidad estructural **D** de la fórmula (IV), y eventualmente de 0 a 30 % en moles, de manera preferida de 0 a 1 % en moles de la unidad estructural **E**, en cada caso referido a la cantidad total de moles de las unidades estructurales de **A**, **B**, **C**, **D** y **E** en el polímero **P**.

25 17. Polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el polímero tiene un peso molecular situado en el intervalo de 1.000 - 150.000 g/mol, de manera preferida de 1.000 - 100.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 10.000 - 80.000 g/mol.

18. Utilización de un polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes como agente licuador para composiciones que fraguan por medios hidráulicos, en particular para un hormigón, mortero o yeso.

30 19. Utilización de un polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 17 como agente dispersante para dispersiones acuosas.

20. Agente aditivo en una forma líquida o sólida, que comprende por lo menos un polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 17.

35 21. Mezcla que contiene un agente aglutinante, que comprende por lo menos un agente aglutinante que fragua por medios hidráulicos, y por lo menos un polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 17 en una proporción de 0,01 a 10 % en peso, referida al peso del agente aglutinante.

22. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizada por que** el agente aglutinante se escoge entre el conjunto que se compone de un cemento, de un polvo latentemente hidráulico, de uno o varios polvos microscópicos inertes, de un yeso o de mezclas de éstos.

40 23. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 21 ó 22, **caracterizada por que** la mezcla es un hormigón, mortero o yeso.

45 24. Procedimiento para la preparación de una mezcla que contiene un agente aglutinante, de acuerdo con una de las reivindicaciones 21 hasta 23, **caracterizado por que** el polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 17 se añade por separado o se mezcla previamente como un agente aditivo, en una forma sólida o líquida.