



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 977**

51 Int. Cl.:
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09710902 .9**
96 Fecha de presentación : **12.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2242781**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **Disolución acuosa que contiene copolímero con cadenas laterales de poliéter.**

30 Prioridad: **13.02.2008 EP 08101596**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.10.2011

73 Titular/es: **CONSTRUCTION RESEARCH &
TECHNOLOGY GmbH
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es: **Lorenz, Klaus;
Albrecht, Gerhard;
Flakus, Silke;
Kraus, Alexander;
Mack, Helmut;
Wagner, Petra;
Wimmer, Barbara;
Scholz, Christian;
Hartl, Angelika y
Winklbauer, Martin**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 977 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

Disolución acuosa que contiene copolímero con cadenas laterales de poliéter

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una disolución acuosa, así como a la disolución acuosa.

5 Es sabido que se añade suspensiones acuosas de sustancias pulverulentas inorgánicas u orgánicas, como óxidos de aluminio, harina de silicato, creta, hollín, harina mineral y agentes aglutinantes hidráulicos, para la mejora de su elaborabilidad, es decir, aptitud para amasado, extensión, pulverizado, bombeo o fluidez, frecuentemente aditivos en forma de agentes dispersantes. Tales aditivos son aptos para impedir la formación de aglomerados sólidos, que dispersan partículas ya presentes y recién formadas mediante hidratación, y de este modo mejoran la elaborabilidad.
10 Este efecto se aprovecha en especial también selectivamente en la obtención de mezclas de materiales de construcción, que contienen agentes aglutinantes hidráulicos, como cemento, cal, yeso, semihidrato o anhidrita.

Para transformar estas mezclas de materiales de construcción a base de los citados agentes aglutinantes en una forma lista para empleo, elaborable, por regla general es necesaria más agua de amasado que para el subsiguiente proceso de hidratación, o bien endurecimiento. La fracción de cavidades formada por el agua excedente, que se evapora más adelante, en el cuerpo de hormigón, conduce a solidez y resistencias mecánicas significativamente mermadas.
15

Para reducir esta fracción de agua excedente con una consistencia de elaboración predeterminada y/o para mejorar la elaborabilidad en el caso de una proporción de agua/agente aglutinante predeterminada, se emplean agentes aditivos que se denominan generalmente agentes reductores de agua o agentes de fluidez. En la práctica se emplean como tales agentes en especial copolímero que se obtienen mediante copolimerización a través de radicales de monómeros de ácido y/o monómeros de derivados de ácido con macromonómeros de poliéter. La copolimerización se lleva a cabo convenientemente como polimerización en disolución acuosa, y la disolución acuosa que contiene el copolímero se emplea como agente reductor de agua, o bien agente de fluidez.
20

En la WO 2005/075529 se describen copolímeros que presentan, además de unidades estructurales de monómeros de ácido, como unidades estructurales de macromonómero de poliéter, unidades estructurales de viniloxibutilenpoli(etilenglicol). Disoluciones acuosas que presentan tales tipos de copolímero están ampliamente extendidas como agentes de fluidez de alto rendimiento, ya que éstas presentan propiedades de aplicación extraordinarias. En este contexto se debe poner de relieve la robustez, o bien la universalidad frente al empleo de diversos cementos, diferentes procedimientos de mezcla, así como diversas temperaturas de aplicación. El hormigón que contiene estos agentes de fluidez de alto rendimiento se distingue normalmente por una elaborabilidad especialmente conveniente.
25
30

El viniloxibutilenpoli(etilenglicol) empleado como producto previo monómero de estos copolímeros se obtiene mediante etoxilado de 4-hidroxibutilviniléter. 4-hidroxibutilviniléter es un producto secundario de acetileno a escala industrial. Debido al hecho de que la química basada en acetileno (química de Reppe) se ha desprendido en gran medida de la química basada en etileno, la producción a escala industrial de 4-hidroxibutilviniléter está vinculada a los pocos puntos industriales que operan según química de Reppe. Además, regularmente se parte de que 4-hidroxibutilviniléter como producto de química de Reppe, especialmente costoso desde el punto de vista técnico de seguridad, no es, o bien no será obtenible de modo especialmente económico. Lo dicho a continuación influye correspondientemente sobre la disponibilidad y los costes de viniloxibutilenpoli(etilenglicol), así como los correspondientes copolímeros, o bien disoluciones acuosas de copolímero.
35
40

Por consiguiente, la tarea que motiva la presente invención es poner a disposición un procedimiento para la obtención de un agente dispersante económico para agentes aglutinantes hidráulicos, que es apropiado especialmente como agente de fluidez/agente de reducción de agua para hormigón.

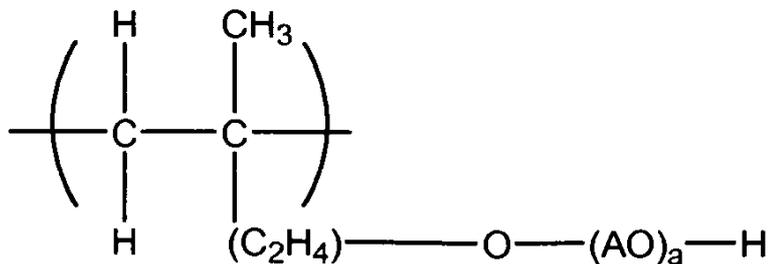
La solución de esta tarea es un procedimiento para la obtención de una disolución acuosa que contiene un 30 a un 95 % en peso de agua, y un 5 a un 70 % en peso de un copolímero disuelto en agua mediante polimerizaciones en disolución a través de radicales de un derivado de isoprenolpoliéter con un derivado de ácido acrílico, de modo que el copolímero presenta
45

i) un 20 a un 45 % en moles de una unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α) y

ii) un 55 a un 80 % en moles de una unidad estructural de derivado de ácido acrílico β),

50 representándose la unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α mediante la siguiente fórmula general (Ia)

(Ia)



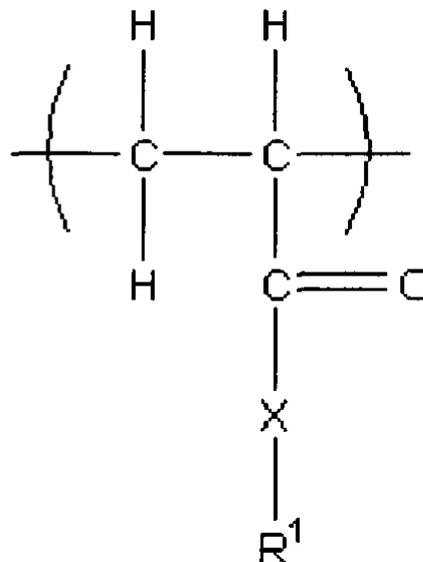
con

A iguales o diferentes, así como representados por un grupo alqueno según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 ,

a iguales o diferentes, y representados por un número entero entre 11 y 34,

- 5 la unidad estructural de derivado de ácido acrílico β se representa mediante las siguientes fórmulas generales (IIa) y/o (IIb)

(IIa)

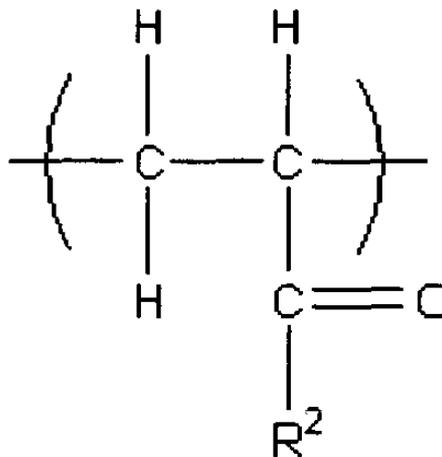


con

- 10 X iguales o diferentes, y representados por $\text{NH}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ con $n = 1, 2, 3$ o 4 , o representado por $\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ con $n = 1, 2, 3$ o 4 ;

R^1 iguales o diferentes, y representados por SO_3H , PO_3H_2 , OPO_3H_2 y/o $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$,

(IIb)



R² iguales o diferentes, y representados por OH, OM con M = Na, K, Ca y/u ONH₄.

La determinación de α (número de grupos alcoxi) en la unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α según la fórmula general Ia) se efectúa a base de las denominadas medidas MALDI-TOF-MS (MALDI-TOF-MS es una abreviatura para Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time Of Flight Massenspektroskopie). Las medidas MALDI-TOF-MS llevadas a cabo en este contexto se llevaron a cabo en un "Bruker Reflex III", equipado con un láser de nitrógeno de 337 nm. La tensión de aceleración ascendía a 20 kV, y la detección de los espectros de cationes se efectuó en modo reflector. Como matriz se empleó ácido dihidroxibenzoico (DHB), y como sal cloruro potásico de Merck KGaA. La preparación de muestras se efectuó como preparación sólida. A tal efecto se empleó respectivamente una punta de espátula de la correspondiente muestra en THF. Una pequeña porción de muestra disuelta se trituró a continuación con una punta de espátula de DHB y una punta de espátula de cloruro potásico en un mortero. Una parte de esta mezcla se aplicó con una espátula sobre una muestra en blanco. El calibrado se efectuó con un patrón externo, que se componía de los siguientes péptidos (Pepmix): 10 pm/ μ de I bradiquinina, 10 pm/ μ de I angiotensina, 10 pm/ μ de I angiotensina 11, 10 pm/ μ I de neurotensina y 10 pm/ μ I de ACTH. Los péptidos se disolvieron en una mezcla constituida por un 20 % en peso de acetonitrilo, un 79,9 % en peso de H₂O, y un 0,1 % en peso de ácido fórmico. La mezcla de péptidos se diluye a continuación con H₂O. Para el calibrado se mezcló 1 μ l de mezcla de péptidos con 1 μ l de disolución de DHB en una muestra en blanco. Como disolvente para la disolución de DHB se empleó una mezcla de metanol-agua en proporción 1 : 1. La concentración ascendía a 10 mg/ml.

La unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α participa decisivamente en la acción dispersante de copolímero disuelto. El producto previo del correspondiente compuesto de partida monómero es isoprenol (3-metil-3-buten-1-ol). Isoprenol es un producto de química olefínica, que se forma, a modo de ejemplo, en grandes cantidades como producto intermedio en la síntesis de citral. Generalmente se puede decir que isoprenol se puede considerar un producto intermedio de química industrial, disponible en grandes cantidades y económico. De ello se deduce un atractivo económico correspondientemente elevado de la disolución de copolímero según la invención, para la cual isoprenol constituye un producto de partida especialmente importante. Adicionalmente es esencial que los copolímeros según la invención presenten las propiedades de aplicación predominantes de agentes de fluidez de alto rendimiento, que se describen anteriormente.

Finalmente, respecto a la obtención de la disolución acuosa de copolímeros (proceso de polimerización) menciónese que isoprenol alcoxlado, debido a su resistencia especialmente elevada, es más fácil de manejar frente a hidrólisis ácida desde el punto de vista técnico de procedimiento en comparación con viniloxibutilenpoli(etilenglicol).

La disolución acuosa contiene preferentemente un 45 a un 65 % en peso de agua, y un 35 a un 55 % en peso de copolímero disuelto en el transporte. De este modo se tiene en cuenta de manera óptima la estabilidad de la disolución y la rentabilidad (minimización de costes de almacenaje, costes de transporte) en suma.

En la mayor parte de los casos, el copolímero presenta un 25 a un 40 % en moles de unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α .

Por regla general, el copolímero presenta un 60 a un 75 % en moles de unidad estructural de derivado de ácido acrílico β).

Normalmente, en la fórmula general (Ia) que representa la unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α es válido $a = 16$ a 28 .

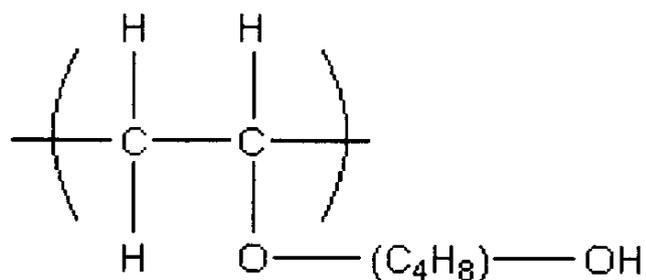
- 5 Habitualmente, en la fórmula general (Ia) que representa la unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α), x se representa mediante 2 y/o 3, preferentemente 2.

En una forma preferente de ejecución de la invención se emplea como derivado de ácido acrílico ácido acrílico como tal.

Frecuentemente, el copolímero presenta un peso molecular promedio en peso de 10000 a 100000.

- 10 El copolímero disuelto puede presentar al menos otra unidad estructural, además de la unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α) y la unidad estructural de derivado de ácido acrílico β). A modo de ejemplo se emplea como comonomero hidroxibutilviniléter, de modo que el copolímero disuelto presenta al menos un 1 % en moles de una unidad estructural de hidroxibutilviniléter μ , que se representa mediante la fórmula general (IIIa)

(IIIa)



- 15 La polimerización en disolución a través de radicales se lleva a cabo típicamente en un intervalo de temperatura de 0 a 40°C, en presencia de un iniciador redox.

La disolución acuosa se mezcla normalmente con un agente aglutinante hidráulico y/o un agente aglutinante hidráulico latente en su aplicación.

- 20 Por regla general, el agente aglutinante hidráulico se presenta como cemento, cal, yeso, semihidrato o anhidrita, o como mezclas de estos componentes, pero preferentemente como cemento. El agente aglutinante hidráulico latente se sitúa normalmente como cenizas volantes, trass o escoria de altos hornos.

La presente invención se refiere finalmente también a una disolución acuosa que es obtenible según el procedimiento descrito anteriormente.

La presente invención se describirá más detalladamente a continuación por medio de ejemplos de ejecución.

- 25 Se compararán respecto a su resolución disoluciones de copolímero según la invención (según los ejemplos de obtención 1 y 2) con disoluciones de copolímero, que se emplean ya con éxito en la práctica (según los ejemplos comparativos 1 y 2).

Ejemplo de obtención 1 (ej. 1) - disolución según la invención con tipo de copolímero 1

- 30 Un reactor de vidrio, equipado con varias posibilidades de alimentación, agitador y embudo de goteo, se alimentó con 143 ml de agua y 165 g de macromonomero (obtenido mediante etoxilado de 3-metil-3-buten-1-ol con 22 moles de OE) (disolución A) y se temperó a 15,4°C. Una cantidad parcial de la segunda disolución preparada, neutralizada parcialmente (disolución B), constituida por 61,05 g de agua y 23,5 de ácido acrílico (90 %) se añadieron a la disolución A durante un intervalo de tiempo de 15 min en el reactor de vidrio. Además se añadieron al reactor 1,11 g de ácido 3-mercaptopropiónico al reactor. Se preparó una 3ª disolución (disolución C), constituida por 3 g de

5 hidroximetanosulfonato sódico dihidrato y 47 g de agua. A continuación se añadieron a una temperatura de 15,4°C 46,5 mg de sulfato de hierro (II) heptahidrato, disuelto en algunas gotas de agua, así como 2,87 g de disolución de peróxido de hidrógeno al 30 %, a la disolución A. Por lo demás, se dosificaron durante 45 minutos la disolución de B aún remanente, y durante 50 minutos la disolución C a la disolución A. Finalmente se añadieron 25 ml de disolución de hidróxido sódico al 20 %, y se ajustó un valor de pH de 6,5.

Se obtuvo la disolución acuosa de un copolímero con un peso molecular medio de $M_w = 35400$ g/mol, una polidispersividad de 1,59 y un contenido en producto sólido de un 42,1 %. El rendimiento en polímero, en comparación con etoxilato alcohólico insaturado no incorporado por polimerización, ascendía a un 92 % (determinado mediante cromatografía de permeación en gel, a continuación denominada GPC).

10 **Ejemplo de obtención 2 (ej. 2) - disolución según la invención con tipo de copolímero 2**

15 Un reactor de vidrio, equipado con varias posibilidades de alimentación, agitador y embudo de goteo, se alimentó con 110 ml de agua y 165 g de macromonomero (obtenido mediante etoxilado de 3-metil-3-buten-1-ol con 22 moles de OE) (disolución A), y se temperó a 14°C. Una cantidad parcial de la segunda disolución preparada, neutralizada parcialmente (disolución B), constituida por 79 g de agua y 30,4 de ácido acrílico (90 %) se añadieron a la disolución A durante un intervalo de tiempo de 15 min en el reactor de vidrio. Además se añadieron al reactor 1,31 g de ácido 3-mercaptopropiónico al reactor. Se preparó una 3ª disolución (disolución C), constituida por 3 g de hidroximetanosulfonato sódico dihidrato y 47 g de agua. A continuación se añadieron a una temperatura de 14°C 46,5 mg de sulfato de hierro (II) heptahidrato, disuelto en algunas gotas de agua, así como 2,87 g de disolución de peróxido de hidrógeno al 30 %, a la disolución A. Por lo demás, se dosificaron durante 45 minutos la disolución de B aún remanente, y durante 75 minutos la disolución C a la disolución A. Finalmente se añadieron 31 ml de disolución de hidróxido sódico al 20 %, y se ajustó un valor de pH de 6,5.

25 Se obtuvo la disolución acuosa de un copolímero con un peso molecular medio de $M_w = 32000$ g/mol, una polidispersividad de 1,65 y un contenido en producto sólido de un 42,7 %. El rendimiento en polímero, en comparación con etoxilato alcohólico insaturado no incorporado por polimerización, ascendía a un 93 % (determinado mediante GPC).

Ejemplo comparativo 1 (comp. 1) - correspondiente a la disolución con tipo de copolímero 1

30 Agente de fluidez de hormigón comercial Glenium® 115 (de BASF Construction Polymers GmbH) a base de un copolímero de viniloxibutilenpoli(etilenglicol), un ácido carboxílico con insaturación etilénica y un derivado de ácido dicarboxílico con insaturación etilénica - el polímero según el ejemplo comparativo 1 presenta una arquitectura de polímero estrechamente relacionada con el tipo de copolímero 1.

Ejemplo comparativo 2 (comp. 2) - correspondiente a la disolución con tipo de copolímero 2

35 Agente de fluidez de hormigón comercial Melflux® 2320 (de BASF Construction Polymers GmbH) a base de un copolímero de viniloxibutilenpoli(etilenglicol), un ácido carboxílico con insaturación etilénica y un derivado de ácido dicarboxílico con insaturación etilénica - el polímero según el ejemplo comparativo 2 presenta una arquitectura de polímero estrechamente relacionada con el tipo de copolímero 2.

En primer lugar se considerará el procedimiento de polimerización respecto a distribución de peso molecular y rendimiento alcanzados. De la tabla 1 se desprende que la obtención de los polímeros disueltos respecto a la invención se efectúa con conversiones algo más elevados que la de polímeros comparativos. Otro criterio importante para un buen rendimiento en hormigón es el peso molecular medio de polímeros disueltos.

40 Tabla 1: pesos moleculares y conversiones de copolímeros

Polímero	M_w [g/mol]	Pd	Conversión (%)
Ej. 1	35400	1,59	92
Comp.1	33200	1,56	87
Ej. 2	32000	1,65	93
Comp. 2	28500	1,49	87

En la tabla 1 se representan respectivamente los valores de M_w y de polidispersividad (Pd). Ambos productos según la invención presentan un peso molecular medio en el intervalo de polímeros comparativos. Las polidispersividades se presentan igualmente en un intervalo comparable.

5 Para la valoración adicional de disoluciones de copolímero se llevaron a cabo ensayos de hormigón. Las realizaciones experimentales se describen en los ejemplos de aplicación 1 y 2. En los ensayos se verificará si las disoluciones de copolímero según la invención muestran un buen rendimiento, es decir, la misma licuefacción, así como la misma medida de fluidez a lo largo del tiempo, bajo las mismas condiciones de ensayo (valor w/z, temperatura, áridos, etc.).

Puesta en práctica del ensayo de hormigón

10 Se mezclaron 280 kg de cemento Portland (CEM I 42,5 R, Mergelstetten) con áridos redondos, compuestos correspondientemente a la línea de tamizado Fuller con un grano máximo de 16 mm, 80 kg de cargas de harina de caliza Calcita MS 12 y 156,8 kg de agua, que contenía los productos según la invención, o bien los productos comparativos, en forma disuelta. Inmediatamente tras la obtención de la mezcla de hormigón se efectuó la
15 determinación de la medida de extensión, así como su modificación con el tiempo durante un intervalo de 60 minutos.

Los resultados del ensayo se indican a continuación en forma de tabla.

20 Se mezclaron 280 kg de cemento Portland (CEM I 42,5 R, Karlstadt) con áridos redondos, compuestos correspondientemente a la línea de tamizado Fuller con un grano máximo de 16 mm, 80 kg de cargas de harina de caliza Calcita MS 12 y 162,4 kg de agua, que contenía los productos según la invención, o bien los productos comparativos, en forma disuelta. Inmediatamente tras la obtención de la mezcla de hormigón se efectuó la determinación de la medida de extensión, así como su modificación con el tiempo durante un intervalo de 60 minutos.

Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 2

Aditivos	Producto sólido [% en peso]	Dosificación [% en peso]	Medida de fluidez en cm tras			
			0 min	10 min	30 min	60 min
Ej. 1	30	0,14	63,5	57,5	51,5	48,5
Comp. 1	30	0,14	63	57,5	51,5	47,5
Ej. 2	30	0,13	62,5	57,5	51	47
Comp. 2	30	0,13	62,5	59	53,5	47,5
w/z = 0,56; cemento: Mergelstetten						

25 La tabla 2 muestra los resultados del ensayo de hormigón bajo empleo de cemento Mergelstetten. Para ambos polímeros de ejemplo se puede observar una licuefacción casi idéntica con la misma dosificación. Además, el desarrollo de la medida de fluidez durante 60 minutos es comparable con el de polímeros de referencia. También el
30 ensayo bajo empleo del cemento de Karlstadt muestra un comportamiento casi idéntico de los polímeros de ejemplo con sus referencias (tabla 3).

Tabla 3

Aditivos	Producto sólido [% en peso]	Dosificación [% en peso]	Medida de fluidez en cm tras			
			0 min	10 min	30 min	60 min
Ej. 1	30	0,14	59,5	59,5	54,5	50,5
Comp. 1	30	0,14	65,5	61,5	54,5	51,5
Ej. 2	30	0,13	65,5	61,5	54,5	51,5
Comp. 2	30	0,13	65	64	53,5	50,5

w/z = 0,57 para ej. 1 y 0,58 para ej. 2; cemento: Karlstadt

5 Los resultados muestran que las disoluciones de copolímero según la invención presentan propiedades comparables a los agentes de fluidez de alto rendimiento respecto a su comportamiento. Además, mediante el empleo de diversos cementos se confirma también la robustez/universalidad de los copolímeros relativos a la invención.

Tabla 4

Aditivos	Producto sólido [% en peso]	Dosificación [% en peso]	Flujo de caída en cm tras			
			0 min	10 min	30 min	60 min
Ej. 1	30	0,14	39	32	25,5	22,5
Comp. 1	30	0,14	37,5	33,5	27,5	24

w/z = 0,56; cemento: Mergelstetten

10 La tabla 4 muestra los resultados de flujo de caída por medio del ejemplo 1 y del correspondiente polímero comparativo. Bajo empleo de la misma dosificación, también en este caso se puede observar un comportamiento comparable. Esto es otra confirmación de que mediante la adición de copolímeros relativos a la invención se produce un hormigón que presenta una consistencia comparable, y una elaborabilidad igualmente buena, como es el caso en el empleo de agentes de fluidez de alto rendimiento eficaces a los que se recurre como referencia.

Conclusión total de los resultados de los ensayos comparativos

15 Los anteriores ensayos muestran que la calidad de los agentes de fluidez a base de copolímeros relativos a la invención es extraordinaria. La resolución es comparable con los polímeros de alto rendimiento a base de viniloxibutilenpoli(etilenglicol) mencionados ya en la práctica.

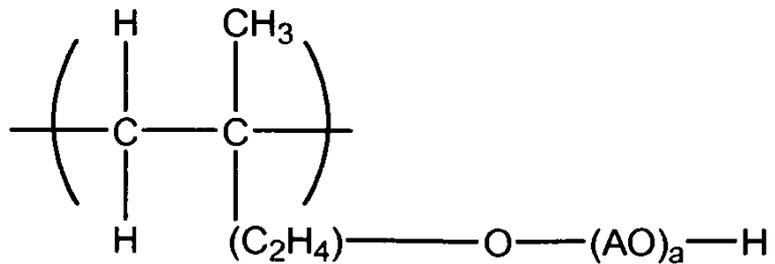
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de una disolución acuosa que contiene un 30 a un 95 % en peso de agua y un 5 a un 70 % en peso de un copolímero disuelto en agua mediante polimerizaciones en disolución a través de radicales de un derivado de isoprenolpoliéter con un derivado de ácido acrílico, de modo que el copolímero presenta

- 5 i) un 20 a un 45 % en moles de una unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α) y
 ii) un 55 a un 80 % en moles de una unidad estructural de derivado de ácido acrílico β),

representándose la unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α mediante la siguiente fórmula general (Ia)

(Ia)

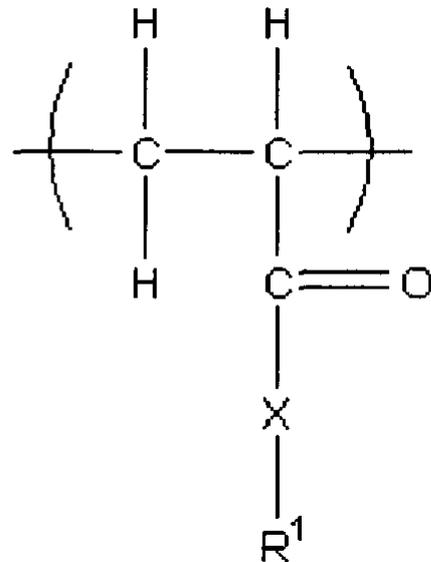


con

- 10 A iguales o diferentes, así como representados por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 ,
 a iguales o diferentes, y representados por un número entero entre 11 y 34,

la unidad estructural de derivado de ácido acrílico β se representa mediante las siguientes fórmulas generales (IIa) y/o (IIb)

(IIa)

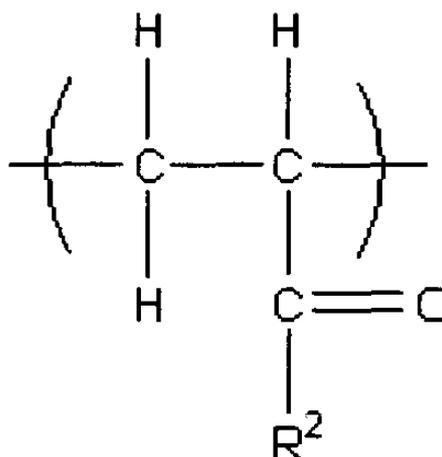


15 con

X iguales o diferentes, y representados por $\text{NH}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ con $n = 1, 2, 3$ o 4 , o representado por $\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ con $n = 1, 2, 3$ o 4 ;

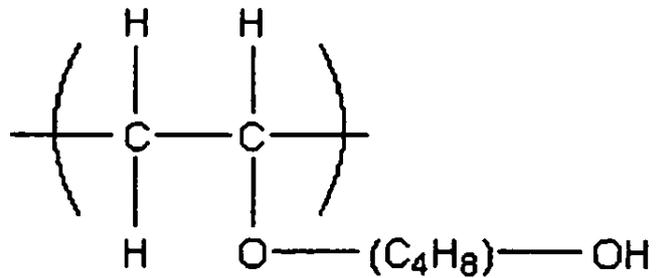
R^1 iguales o diferentes, y representados por SO_3H , PO_3H_2 , OPO_3H_2 y/o $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$,

(IIb)



- 5 R^2 iguales o diferentes, y representados por OH , OM con $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ y/o ONH_4 .
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la disolución acuosa contiene un 45 a un 65 % en peso de agua, y un 35 a un 55 % en peso de copolímero disuelto en agua.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el copolímero presenta un 25 a un 40 % en moles de unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α).
- 10 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el copolímero presenta un 60 a un 75 % en moles de unidad estructural de derivado de ácido acrílico β).
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque $a = 16$ a 28 .
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque x representa 2 y/o 3, preferentemente 2, en la fórmula general (Ia) que representa la unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α).
- 15 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como derivado de ácido acrílico se emplea ácido acrílico como tal.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el copolímero presenta un peso molecular promedio en peso de 10000 a 100000.
- 20 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el copolímero disuelto, además de la unidad estructural de derivado de isoprenolpoliéter α) y la unidad estructural de derivado de ácido acrílico β), contiene al menos otra unidad estructural.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como comonomero se emplea hidroxibutilviniléter, de modo que el copolímero disuelto presenta al menos un 1 % en moles de una unidad estructural de hidroxibutilviniléter μ , que se representa mediante la fórmula general (IIIa)
- 25

(IIIa)



11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la polimerización en disolución a través de radicales se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 0 a 40°C en presencia de un iniciador redox.

5 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la disolución acuosa se mezcla con un agente aglutinante hidráulico y/o un agente aglutinante hidráulico latente.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente aglutinante hidráulico se presenta como cemento, cal, yeso, preferentemente como cemento.

14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente aglutinante hidráulico latente se presenta como cenizas volantes, trass o escoria de altos hornos.