

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 177**

51 Int. Cl.:  
**C08F 220/54** (2006.01)  
**C08F 8/32** (2006.01)  
**C04B 24/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821916 .9**  
96 Fecha de presentación: **26.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2170965**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLÍMEROS QUE TIENEN GRUPOS DE AMIDAS Y DE ÉSTERES EN EL ESTADO DE AGREGACIÓN SÓLIDO.**

30 Prioridad:  
**26.10.2006 EP 06123031**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.11.2011**

73 Titular/es:  
**SIKA TECHNOLOGY AG  
ZUGERSTRASSE 50  
6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:  
**SULSER, Ueli;  
KRAPF, Anna y  
VELTEN, Ulf**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 368 177 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

Procedimiento para la preparación de polímeros que tienen grupos de amidas y de ésteres en el estado de agregación sólido

**Sector técnico**

- 5 El presente invento se refiere al conjunto de las amidas y de los ésteres de polímeros de ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$ .

**Estado de la técnica**

- 10 Unos polímeros de ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$  con cadenas laterales de poli-(alquilenglicoles) se emplean ya desde hace bastante tiempo en la tecnología del hormigón como agentes licuadores de hormigones debido a su fuerte reducción de la cantidad de agua. Estos polímeros tienen una estructura de polímeros en forma de peine. Hay una serie de tales polímeros en forma de peine que, junto a sus grupos de ésteres y de ácidos carboxílicos, tienen también grupos de amidas.

- 15 Para la preparación de estos polímeros pasan a emplearse en lo esencial dos procedimientos. O bien se preparan polímeros a partir de los respectivos monómeros con funciones de ácidos carboxílicos, de ésteres y de amidas, mediante una polimerización por radicales o en una denominada reacción análoga a una polimerización a partir de un polímero policarboxílico y de los respectivos/as alcoholes y aminas.

La vía que pasa a través de la polimerización por radicales es el método más habitual, pero es dificultada, en los casos de compuestos especiales, por la disponibilidad comercial de los correspondientes monómeros y por su toxicidad, y requiere un costoso control de los procesos.

- 20 La reacción análoga a una polimerización tiene la gran ventaja de que, a partir de unos polímeros, obtenibles comercialmente, de ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$ , especialmente de poliácidos (met)acrílicos), por variación de la cantidad, del tipo y de la relación del alcohol y de la amina, de una manera sencilla y segura se pueden obtener unos muy diferentes polímeros en forma de peine con muy diferentes propiedades. En la reacción análoga a una polimerización, mediante la utilización de los poli(ácidos (met)acrílicos) obtenibles comercialmente se suprime la etapa de la polimerización por radicales, que es crítica desde el punto de vista de la técnica de seguridad.

Tales reacciones análogas a una polimerización se describen por ejemplo en los documentos de patentes europeas EP 0 889 860 B1, EP 0 739 320 B1, así como en el documento de solicitud de patente alemana DE 100 15 135 A1.

- 30 La reacción análoga a una polimerización se efectúa, según el estado actual de la técnica, en una reacción catalizada por un ácido de unos polímeros que contienen grupos carboxilo, con derivados monofuncionales terminados en amina o hidroxilo, a unas temperaturas de por lo menos 140°C hasta 200°C. Estas condiciones de reacción establecen diversas limitaciones, que imposibilitan una conversión química de aminas primarias o secundarias con un muy bajo punto de ebullición, o que, en el caso de unos compuestos que, junto al grupo amino primario o secundario, tienen todavía funciones hidroxilo, conducen a reticulaciones.

- 35 Por una parte, para un experto en la especialidad es conocido el hecho de que, en el caso de una reacción análoga a una polimerización de polímeros que contienen grupos carboxilo, la adición de compuestos que tienen más de un grupo amino primario o secundario, o de compuestos que, junto al grupo amino primario o secundario, tienen todavía funciones hidroxilo, conduce forzosamente a una reticulación de los polímeros que contienen grupos carboxilo. Una tal reticulación, sin embargo, no es deseada, puesto que ella conduce por lo menos a una disminución del efecto de licuación. En un caso extremo, la reticulación puede conducir también a que la masa fundida de reacción se reticule tan fuertemente, que ella ya no pueda ser sacada desde un reactor. La reticulación no se puede reprimir ni siquiera mediante la utilización de disolventes.

- 45 Por otra parte, muchas aminas primarias o secundarias tienen un punto de ebullición muy bajo, y son clasificadas en la clasificación de peligros como peligrosas por explosiones, puesto que ellas pueden dar lugar a explosiones con el aire en determinadas relaciones de mezcla y en el caso de determinadas temperaturas de inflamación. Todas las conversiones químicas conocidas hasta ahora según una reacción análoga a una polimerización se efectúan o bien a unas altas temperaturas de por lo menos 140°C y eventualmente todavía mediante uso de un vacío, o mediante introducción o respectivamente conducción de una corriente de aire o nitrógeno sobre o a través de la mezcla de reacción. Estas drásticas condiciones son necesarias para separar el agua, que resulta en el caso de una reacción de condensación, y por consiguiente para hacer posible una reacción completa. No obstante, estas condiciones hacen imposible, o respectivamente dificultan y encarecen manifiestamente la reacción de aminas primarias o secundarias de muy bajo punto de ebullición en una reacción análoga a una polimerización, puesto que las altas temperaturas requeridas están situadas en la mayoría de los casos por encima de las temperaturas de inflamación de las aminas. Además, la utilización de un vacío da lugar a que de esta manera se disminuyan los puntos de ebullición, que ya son de por sí bajos, de las aminas primarias o secundarias, y que éstas sean extraídas indeseadamente por el vacío de la reacción. La utilización de una corriente gaseosa para realizar la eliminación del agua de reacción conduce asimismo a una descarga indeseada de la amina desde el recipiente de reacción. Como resultado de esto, se observa una reacción

incompleta, una impurificación aumentada del agua del material destilado y una carga aumentada de los filtros para gases de salida y del aire de salida.

5 Con el fin de orillar este problema, en el documento EP 1577327A1 se propuso un procedimiento de dos etapas, en el que, en una primera etapa, se preparan unos polímeros que contienen carboxilo según una reacción análoga a una polimerización y, en una segunda etapa, los grupos de anhídridos, que se han formado en la primera etapa, se hacen reaccionar con un compuesto monoamínico a unas temperaturas que están situadas manifiestamente por debajo de 100°C, para dar la amida. En el caso de este procedimiento, en la segunda etapa se utilizan una amina y un disolvente. Sin embargo, los polímeros en disolventes o los que contienen una cierta proporción de líquidos, son estables en almacenamiento solamente de un modo condicionado. Ciertamente existe la posibilidad de eliminar, en particular de 10 evaporar, el disolvente o el líquido en una etapa adicional. No obstante, esta etapa es costosa y tiene éxito solamente de un modo condicionado, puesto que también después de la evaporación o de la desecación por atomización, permanece presente una determinada proporción de líquido, la cual perjudica a la capacidad de corrimiento del polvo, así como al punto de fusión del polímero. Una desventaja adicional en el caso de la desecación por atomización es la utilización adicional de unos agentes estabilizadores, que tienen que ser añadidos usualmente con el fin de impedir una degradación por oxidación del polímero. Los agentes estabilizadores pueden dar lugar también a una descoloración indeseada del polímero. 15

### Exposición del invento

Una misión del presente invento es, por lo tanto, poner a disposición un procedimiento, en el que se superen las desventajas del estado de la técnica y con el que se puedan preparar unos polímeros en el estado de agregación sólido, que puedan ser modificados de una manera sencilla, que sean estables en almacenamiento y capaces de corrimiento durante un prolongado período de tiempo, y que tengan todavía la función deseada también después de un prolongado período de tiempo. 20

Sorprendentemente, se encontró que esto se puede conseguir mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que unos polímeros en el estado de agregación sólido o en una masa fundida polimérica subenfriada, se mezclan con unos compuestos amínicos sólidos, o con unos compuestos amínicos que se presentan sobre o en un material de soporte sólido. Por fin, se pudo comprobar, sorprendentemente, que al mezclar el polímero sólido o la masa fundida polimérica subenfriada con compuestos amínicos sólidos, la amidificación de los grupos de anhídridos del polímero sólido tiene lugar también sin la adición de un disolvente o de un líquido, por lo menos hasta tal punto que se puedan preparar polímeros modificados con una alta calidad. Mediante la supresión de un disolvente o de un líquido, el polímero sólido se puede elaborar de una manera sencilla para formar un polvo. El procedimiento conforme al invento permite, además, preparar unos polímeros de partida en una gran cantidad y, en el caso necesario, según sea la finalidad de utilización, mezclarlos con determinados compuestos amínicos. Así, los polímeros de partida se pueden modificar también cómodamente en el sitio de uso y se pueden aplicar correspondientemente. Además, mediante el procedimiento conforme al invento se evita la utilización de agentes estabilizadores, en particular de 25 agentes antioxidantes. 30 35

Los polímeros en forma de peine, preparados según el presente procedimiento, se adecuan óptimamente como agentes licuadores para las composiciones que se fraguan por medios hidráulicos. Además, se ha puesto de manifiesto que, gracias al procedimiento conforme al invento, existe la posibilidad de la consecución de una alta densidad de cadenas laterales así como de que los polímeros en forma de peine, que se preparan de esta manera en una utilización en composiciones que se fraguan por medios hidráulicos, conduzcan a una retardación disminuida del proceso de endurecimiento así como a un más largo período de tiempo de elaboración. Si se intenta la reducción de la densidad de iones en el usual procedimiento análogo a una polimerización, con el fin de regular las propiedades del polímero, por ejemplo mediante aumento de la proporción de los grupos de ésteres, a partir de un determinado grado de esterificación se llega a un impedimento estérico, que dificulta la reacción ulterior e incluso hasta la imposibilita. A través de la carga 40 térmica que se ha aumentado de esta manera, se aumenta además el peligro del desdoblamiento de los poliésteres de las cadenas laterales, lo que da lugar a una reticulación indeseada de los polímeros. 45

El invento comprende además la utilización de los polímeros preparados de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, en unas composiciones que se fraguan por medios hidráulicos. Otras realizaciones ventajosas del invento se establecen a partir de las reivindicaciones subordinadas.

### 50 Vías para la realización del invento

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres en el estado de agregación sólido, que comprende las etapas (a) de hacer reaccionar un homo- o copolímero **P1** de un ácido (met)acrílico o del ácido itacónico o crotónico, con por lo menos un compuesto monohidroxiílico **E** a una temperatura hasta de 200°C para formar un polímero **P2**, de tal manera que, junto a grupos de ésteres, resulten grupos de anhídridos, (b) de enfriar el polímero **P2** que se ha preparado en la etapa (a), hasta por debajo de 60°C, de tal manera que el polímero **P2** se presente en el estado de agregación sólido o como una masa fundida subenfriada, (c) de amidificar el polímero **P2** que contiene grupos de anhídridos y se presenta en el estado de agregación sólido o como una masa fundida subenfriada, con por lo menos un compuesto amínico **A**, a unas temperaturas situadas por debajo de 55

60°C; presentándose el compuesto amínico **A**, utilizado en la etapa (c), en el estado de agregación sólido, o bien sobre o en un material de soporte sólido.

Por el concepto de "compuesto monohidroxiílico" se entiende en este contexto y en lo sucesivo una sustancia que tiene solamente un grupo hidroxilo libre.

5 Por el concepto de "compuesto monoamínico" se entiende en este contexto y en lo sucesivo amoníaco en forma de un gas o de una solución acuosa, o una sustancia, que tiene solamente un grupo amino primario o secundario libre.

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

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

15 Por los conceptos de "polímeros sólidos" o "polímeros en el estado de agregación sólido" o "compuestos amínicos en el estado de agregación sólido", en el sentido del invento se entienden unos polímeros o compuestos amínicos, que a la temperatura ambiente se presentan en el estado de agregación sólido, y que son, por ejemplo, polvos, escamas, copos, gránulos comprimidos o placas, y que pueden ser transportados y almacenados en esta forma sin problemas. Una masa fundida, por ejemplo, una masa fundida polimérica, no se entiende en el sentido del presente invento como un polímero en el estado de agregación sólido.

20 El homo- o copolímero **P1** de un ácido (met)acrílico o bien del ácido itacónico o crotónico, se puede presentar en este caso como un ácido libre, o como una sal parcial, abarcando el concepto de "sal" aquí y en lo sucesivo, junto a las sales clásicas, tales como las que se obtienen mediante neutralización con una base, también unos compuestos químicos complejos entre iones metálicos y los grupos carboxilato o carboxilo como ligandos.

25 El homo- o copolímero **P1** es ventajosamente un homo- o copolímero de ácido metacrílico y/o de ácido acrílico y/o de una sal del ácido metacrílico y/o de una sal del ácido acrílico. El homo- o copolímero **P1** se obtiene de manera preferida a partir de una homopolimerización de un ácido (met)acrílico o bien del ácido itacónico o crotónico, con por lo menos otro monómero, que se escoge entre el conjunto que se compone de ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$ , ésteres de ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$ , carboxilatos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$ , estireno, etileno, propileno, acetato de vinilo, así como de mezclas de éstos. De manera preferida, el otro monómero se escoge entre el conjunto que se compone de ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, así como de sus sales, ésteres y mezclas.

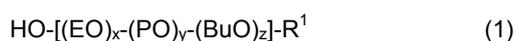
30 Como copolímero **P1** se prefiere un copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico así como de sus sales o sales parciales. Las sales o sales parciales se obtienen en este caso típicamente después de la polimerización por radicales.

Como homopolímero **P1** se prefiere un poli(ácido metacrílico) o poli(ácido acrílico), en particular un poli(ácido metacrílico), sus sales o sales parciales. Las sales o sales parciales se obtienen en este caso típicamente después de la polimerización por radicales.

**P1** es de manera preferida un homopolímero.

35 El homo- o copolímero **P1** de un ácido (met)acrílico o bien del ácido itacónico o crotónico, se obtiene mediante una polimerización por radicales según procedimientos usuales. Ella se puede llevar a cabo en 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 de los pesos moleculares, en particular de un compuesto de azufre inorgánico u orgánico, tal como, por ejemplo, mercaptanos, o de un compuesto de fósforo. La polimerización se efectúa ventajosamente en  
40 unas condiciones tales que el homo- o copolímero **P1** formado esté constituido por 10 a 250, de manera preferida 20 a 100, de manera más preferida 25 a 60, eslabones monoméricos. Tales homo- o copolímeros **P1** de un ácido (met)acrílico son obtenibles comercialmente.

El compuesto monohidroxiílico **E** es de manera preferida un alcohol alquílico de  $C_6$  hasta  $C_{20}$  o tiene la fórmula (I)



45 Los índices **x**, **y**, **z** representan en este contexto, independientemente unos de otros, en cada caso los valores de 0 - 250, y su suma  $x+y+z$  es de 3 a 250. Además, en la fórmula (I) significan **EO** = etilenoxi, **PO** = propilenoxi, **BuO** = butilenoxi o isobutilenoxi. El orden de sucesión de los eslabones de EO, PO o respectivamente BuO puede estar presente en cualquier secuencia arbitraria posible. Finalmente, el sustituyente **R**<sup>1</sup> significa un grupo alquilo con 1 - 20 átomos de carbono o un grupo alquilarilo con 7 - 20 átomos de carbono.

50 Se prefieren compuestos monohidroxiílicos **E** de la fórmula (I), en particular con un grupo metilo, etilo, i-propilo o n-butilo como sustituyente **R**<sup>1</sup> así como con  $z = 0$ . De manera preferida, en el caso de los **E** se trata de unos polímeros mixtos de EO/PO. De manera todavía más preferida, el compuesto monohidroxiílico **E** es un poli(etilenglicol) rematado con un grupo extremo por un lado.

Asimismo, son posibles unas mezclas de varios diferentes compuestos del conjunto **E**. Así, por ejemplo, se pueden mezclar poli(etilenglicoles) rematados con grupos extremos por un lado que tienen diferentes pesos moleculares, o se pueden utilizar, por ejemplo, unas mezclas de unos poli(etilenglicoles), rematados con grupos extremos por un lado, con unos polímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno, rematados con grupos extremos por un lado, o con unos poli(propilenglicoles) rematados con grupos extremos por un lado. Asimismo, por ejemplo, son posibles también unas mezclas de alcoholes alquílicos de C<sub>6</sub> hasta C<sub>20</sub>, y de unos poli(etilenglicoles) rematados con grupos extremos por un lado.

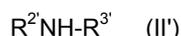
En una forma de realización preferida, el compuesto monohidroalílico **E** es un poli(alquilenglicol) rematado con un grupo extremo por un lado, que tiene un peso molecular M<sub>w</sub> de 300 a 10.000 g/mol, en particular de 500 a 5.000 g/mol, de manera preferida de 800 a 3.000 g/mol.

En una primera etapa (a) del procedimiento conforme al invento, la reacción del homo- o copolímero **P1** con el compuesto monohidroalílico **E** se efectúa a una temperatura de hasta 200°C para formar un polímero **P2**. La temperatura para esta reacción está situada de manera preferida entre 140°C y 200°C. La reacción es posible, sin embargo, también a unas temperaturas situadas entre 150°C y 175°C. Una temperatura tan alta es necesaria con el fin de obtener una esterificación eficiente.

En una forma de realización preferida, esta primera etapa (a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación, en particular de un ácido. De manera preferida, en el caso de un tal ácido se trata de ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido metanosulfónico, 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 hacer pasar una corriente gaseosa sobre o a través de la mezcla de reacción. Como corriente gaseosa se puede utilizar aire o nitrógeno.

En una forma de realización, en la primera etapa (a), adicionalmente al compuesto monohidroalílico **E**, se emplea un compuesto monoamínico **A'**. De esta manera, junto a la formación de los grupos de ésteres y de anhídridos, en la primera etapa (a) ya se efectúa la formación de grupos de amidas. El compuesto monoamínico **A'** tiene un punto de ebullición y un punto de inflamación, que son más altos que la temperatura de reacción de la primera etapa (a). Además, el compuesto monoamínico **A'** no debe de contener ningún grupo hidroxilo.

Ejemplos típicos de tales compuestos monoamínicos **A'** se pueden representar mediante la fórmula (II')



Por una parte, **R**<sup>2</sup> y **R**<sup>3</sup> pueden formar en común un anillo, que contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno.

Ejemplos de tales compuestos monoamínicos **A'** son 9H-carbazol, indolina o imidazol.

Por otra parte, **R**<sup>2</sup> y **R**<sup>3</sup> pueden representar, independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 8 hasta 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 hasta 9 átomos de carbono, un grupo aralquilo con 7 hasta 12 átomos de carbono, un compuesto de la fórmula (III'), (IV') o (V') o H.



**R**<sup>4</sup> representa en este caso un grupo alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>. **R**<sup>5</sup> representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>. **X** es = S, O ó N, y **v** es = 1 para **X** = S u O, o **v** es = 2 para **X** = N. **R**<sup>6</sup> representa un grupo alquilo, eventualmente con heteroátomos, y forma con el átomo de nitrógeno un anillo de 5 a 8 miembros, en particular un anillo de 6 miembros. El sustituyente **R**<sup>1</sup> y los índices **x**, **y** y **z** tienen unos significados como los que ya se han definido para el compuesto de la fórmula (I).

Ejemplos de tales compuestos monoamínicos **A'** son dioctilamina, diestearilamina, di(amina de grasa de sebo), aminas grasas tales como estearilamina, amina de grasa de coco, octadecilamina, amina de grasa de sebo, oleilamina; 3-butoxi-propilamina, bis(2-metoxietil)-amina; un α-metoxi-ω-amino-poli(oxietileno), un α-metoxi-ω-amino-poli(oxipropileno) y un copolímero de α-metoxi-ω-amino-oxietileno y α-metoxi-ω-amino-oxipropileno.

De manera preferida, el compuesto monoamínico **A'** es una monoamina primaria. Como compuestos monoamínicos **A'** se prefieren especialmente unos compuestos de la fórmula (II') con **R**<sup>2</sup> igual a la fórmula (V') y **R**<sup>3</sup> igual a H, en particular se prefieren unos copolímeros de α-metoxi-ω-amino-oxietileno-oxipropileno, o unos α-metoxi-ω-amino-poli(oxietilenos). Se prefieren en la mayor parte de los casos los α-metoxi-ω-amino-poli(oxietilenos). Tales compuestos monoamínicos **A'**

son obtenibles, por ejemplo, a través de una polimerización de un óxido de etileno y/o de propileno iniciada por un alcohol, seguida por la transformación del grupo de alcohol terminal en un grupo amino.

5 La reacción del homo- o copolímero **P1** con el compuesto monohidroxílico **E** para dar un polímero **P2** se efectúa típicamente de tal manera que al homo- o copolímero **P1** se le añade mediando agitación el compuesto monohidroxílico **E**, y se calienta a la temperatura de reacción. La mezcla se sigue agitando a la temperatura de reacción antes descrita y eventualmente se hace reaccionar bajo un vacío o por conducción de una corriente gaseosa sobre o respectivamente a través de la masa de reacción. En el caso de que se emplee el compuesto monoamínico **A'**, la adición de éste se puede efectuar al mismo tiempo que la del compuesto monohidroxílico **E** o, sino, en un momento posterior durante la primera etapa de reacción.

10 Después de la conversión química, que se puede vigilar mediante medición del índice de ácido, el producto de reacción o bien se trata ulteriormente o se almacena. El almacenamiento se puede realizar o bien dentro de recipientes calentados o a la temperatura ambiente. En el último caso, el producto de reacción se puede calentar antes de la utilización ulterior, de manera preferida hasta llegar a la fusión.

15 En esta primera etapa (a), junto a los ésteres formados entre los homo- o copolímeros **P1** y el compuesto monohidroxílico **E** - y eventualmente junto a las amidas formadas entre los homo- o copolímeros **P1** y el compuesto monoamínico **A'** - se forman también grupos de anhídridos. La existencia de estos grupos de anhídridos se puede detectar de una manera muy sencilla mediante una espectroscopía de infrarrojos, puesto que el grupo de anhídrido tiene, como es conocido, una banda doble muy intensa en las regiones de  $\sim 1.800 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1.760 \text{ cm}^{-1}$ .

De manera preferida, en la primera etapa (a) no se utiliza ninguna amina **A'**.

20 Después de la primera etapa (a), al polímero **P2**, de manera preferida antes de la elaboración de la masa fundida polimérica, en particular antes de la solidificación de la masa fundida polimérica para formar el polímero sólido, se pueden añadir, en particular mezclar, todavía otros materiales aditivos. Tales materiales aditivos pueden ser por ejemplo unos álcalis, tales como por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos, otros agentes dispersivos, tales como, por ejemplo, condensados de naftaleno sulfonados, condensados de melamina sulfonados, lignosulfonatos, poliacrilatos, otros policarboxilatos o agentes retardadores del fraguado y/o agentes aceleradores del fraguado para agentes aglutinantes que fraguan por medios hidráulicos, agentes modificadores de la viscosidad, sustancias tensioactivas tales como agentes tensioactivos o antiespumantes, o agentes reductores de la contracción.

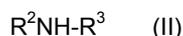
25 En la segunda etapa (b) del procedimiento conforme al invento, el polímero **P2** preparado en la etapa (a) se enfría hasta por debajo de  $60^\circ\text{C}$ , de tal manera que el polímero **P2** se presente en el estado de agregación sólido o como una masa fundida subenfriada. De manera preferida, el polímero **P2**, después del enfriamiento, se presenta como un polvo, en forma de copos, perlas, placas o escamas, o como una masa fundida subenfriada.

El polímero **P2** preparado en la primera etapa (a) se puede envasar dentro de recipientes, para solidificarse allí. Sin embargo, también se puede elaborar continuamente o en porciones con medios conocidos para un experto en la especialidad y adecuados para la confección de materiales sólidos manipulables.

30 Por ejemplo, el polímero **P2**, presente en la etapa (a) por ejemplo como una masa fundida, se puede moldear por colada en forma de placas y, solidificado en esta forma, a continuación desmenuzar, por ejemplo, mediante despedazamiento, molienda o granulación por compresión. El proceso de solidificación se puede acelerar, por ejemplo, mediante enfriamiento. Como otro ejemplo para una elaboración ulterior de la masa fundida polimérica, ésta se puede granular también directamente, por ejemplo por medio de un baño de enfriamiento y de un dispositivo despedazador. O bien, el enfriamiento se puede efectuar a la temperatura ambiente, vertiendo el polímero **P2** preparado en la etapa (a) sobre un substrato aplanado y dejándolo solidificarse, o éste se puede enfriar sobre un substrato enfriado adicionalmente.

35 En una tercera etapa (c), el polímero **P2** formado en la primera etapa (a) y enfriado en la segunda etapa (b) y que se presenta en el estado de agregación sólido o como una masa fundida subenfriada, que tiene grupos de anhídridos junto a grupos de ésteres y eventualmente grupos de amidas, se hace reaccionar con un compuesto amínico **A** a unas temperaturas situadas por debajo de  $60^\circ\text{C}$ , de manera preferida por debajo de  $40^\circ\text{C}$ . De manera preferida, la reacción se efectúa entre  $10^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ , de manera especialmente preferida entre  $15^\circ\text{C}$  y  $40^\circ\text{C}$ , y de manera todavía más preferida entre  $20^\circ\text{C}$  y  $30^\circ\text{C}$ . Esta reacción es realizable en unas condiciones moderadas y no necesita ningún vacío, de tal manera que también se pueden emplear unos compuestos amínicos **A** con un muy bajo punto de ebullición, o sino unos compuestos amínicos **A** que, adicionalmente al grupo amino, contienen también todavía grupos hidroxilo.

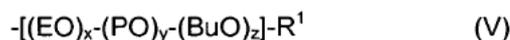
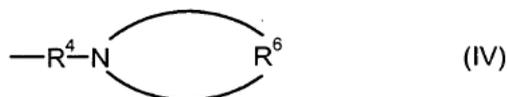
50 El compuesto amínico **A** tiene de manera preferida la fórmula (II)



Por una parte,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  pueden formar en común un anillo, que contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno.

55 Ejemplos de tales compuestos amínicos **A** son en particular piperidina, morfolina, pirrolidina, 1,3-tiazolidina, 2,3-dihidro-1,3-tiazol e imidazol. Se adecua especialmente la morfolina.

Por otra parte,  $R^2$  y  $R^3$  pueden representar, independientemente unos de otros, un grupo alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 hasta 9 átomos de carbono, un grupo aralquilo con 7 hasta 12 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo, en particular  $-CH_2CH_2-OH$  o  $CH_2CH(OH)CH_3$ , y un compuesto de la fórmula (III), (IV) o (V) o H.



5

Los  $R^4$  representan en este caso, independientemente unos de otros, un grupo alqueno, de manera preferida un grupo alqueno de  $C_1$  hasta  $C_4$ .  $R^5$  representa un grupo alquilo de  $C_1$  hasta  $C_4$ , un grupo hidroxialquilo o H. Los  $X$  representan, independientemente unos de otros, un S, O ó  $NR^7$ , teniendo  $n$  un valor situado entre 1 y 100, y representando los  $R^7$ , independientemente unos de otros, un grupo alquilo de  $C_1$  hasta  $C_4$ , un grupo hidroxialquilo o H.  $R^6$  representa un grupo alqueno, eventualmente con heteroátomos y forma, de manera preferida con el átomo de nitrógeno, un anillo de 5 hasta 8 miembros, en particular un anillo de 6 miembros. El sustituyente  $R^1$  y los índices  $x$ ,  $y$  y  $z$  tienen los significados que ya se han definido para el compuesto de la fórmula (I).

10

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

15

20

Unos adecuados compuestos amínicos **A** son por ejemplo amoníaco, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, dietilamina, dibutilamina, dihexilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina y ciclooctilamina, dicitclohexilamina, 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.

25

De manera especialmente preferida el compuesto amínico **A** se escoge entre el conjunto que se compone de amoníaco, morfolina, 2-morfolin-4-il-etilamina, 2-morfolin-4-il-propilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, etanolamina, dietanolamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, dicitclohexilamina, bencilamina, 2-fenil-etilamina, una poli(oxipropilen)diamina, tal como por ejemplo Jeffamine® D230, N-(2-hidroxietil)etilendiamina, así como otras aminas, que son vendidas por ejemplo por la entidad Huntsman bajo el nombre Jeffamine®, así como mezclas de éstas. El amoníaco se puede utilizar como un gas o en una solución acuosa.

El compuesto amínico **A** puede ser también un compuesto monoamínico **A'**, si bien esto no es preferido.

30

Para la reacción en la tercera etapa (c) o bien se utiliza un compuesto amínico **A**, que se presenta a la temperatura de elaboración de por debajo de  $60^\circ C$ , de manera preferida situada entre  $10^\circ C$  y  $60^\circ C$ , de manera especialmente preferida situada entre  $15^\circ C$  y  $40^\circ C$ , de manera aún más preferida situada entre  $20^\circ C$  y  $30^\circ C$ , en el estado de agregación sólido, de manera preferida como un polvo o un cristal sólido. En el caso de que el compuesto amínico **A** a la temperatura de elaboración en la tercera etapa (c) no se presente en el estado de agregación sólido, por ejemplo en el caso de que él sea líquido, el compuesto amínico se extiende sobre un material de soporte sólido o se encierra dentro de un material de soporte sólido.

35

40

Como un adecuado material de soporte sólido entra en cuestión, por ejemplo, un agente aglutinante mineral, un material aditivo hidráulico, ácido silícico, un tamiz molecular, por ejemplo una zeolita, greda, polvo fino de roca, hidróxido de calcio, yeso, sílice, diatomeas, humo de sílice, cenizas de arroz, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, vermiculita, arcilla legamosa, arcilla, por ejemplo, arcilla expandida, o bentonita. Como sílice se adecua, por ejemplo, un polvo de sílice tal como p.ej. Sipernat®, obtenible de Degussa. El material de soporte puede presentarse, por ejemplo, en forma pulverulenta o en forma de fibras. Como material de soporte sólido se prefieren especialmente cemento, yeso, arena metalúrgica o ácido silícico. Como yeso se pueden emplear tanto sulfato de calcio dihidrato, sulfato de calcio hemihidrato, así como también sulfato de calcio anhidrita. De manera preferida, el material de soporte es de carácter básico.

45

50

En una forma de realización preferida, la tercera etapa (c) se efectúa de tal manera que, la amina sólida **A** se mezcla con el polímero **P2** procedente de la segunda etapa (b), que está presente en una forma sólida, por ejemplo como un polvo o en forma de escamas, o de un granulado, o como una masa fundida subenfriada, mediando agitación, por ejemplo en un molino. En el caso de que el polímero **P2** se presente después de la etapa (b) en forma de una masa fundida subenfriada, el polímero **P** se puede preparar en el estado de agregación sólido de tal manera que, después de la etapa (c) el polímero **P** reunido con la amina sólida **A** se deja solidificar, y a continuación se desmenuza, por ejemplo, mediante despedazamiento, molienda o granulación por compresión.

El procedimiento conforme al invento hace posible la preparación de un polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres en el estado de agregación sólido sin la utilización adicional de un líquido, en particular de un disolvente. De esta manera, se puede ahorrar la etapa de la eliminación del disolvente, lo que ahorra tiempo y también es más económico.

5 En el caso de los métodos habituales, en caso deseado, por ejemplo, mediante aplicación de un vacío y/o de un calentamiento, se puede eliminar el disolvente. Al realizar la desecación por atomización, usualmente se tienen que añadir además adicionalmente unos agentes estabilizadores, en particular agentes antioxidantes, con el fin de impedir una degradación por oxidación del polímero. Sin embargo, en el caso de estos procedimientos resultan unos polímeros, que siguen teniendo una pequeña proporción de agua. Esto es desventajoso especialmente para el almacenamiento así  
10 como para la capacidad de corrimiento de las mezclas secas, que contienen este polímero. Además, mediante la proporción de agua se disminuye el punto de fusión del polímero.

Al contrario que esto, para la preparación de un polímero **P** que contiene grupos de amidas y de ésteres en el estado de agregación sólido, de acuerdo con el procedimiento conforme al invento no se requiere ni una utilización adicional de un líquido, en particular de un disolvente, ni la utilización adicional de agentes estabilizadores, en particular agentes  
15 antioxidantes. Por lo tanto, se obtienen unos polímeros **P** que tienen grupos de amidas y de ésteres en el estado de agregación sólido, que tienen una buena capacidad de corrimiento. Además, el polímero **P** no se descolora en el estado de agregación sólido al realizar la preparación, puesto que no se tiene que utilizar ningún agente estabilizador.

Por lo tanto, de manera preferida, el polímero **P** preparado mediante el procedimiento conforme al invento tiene menos que 5 % en peso, en particular menos que 1 % en peso de un disolvente, en particular agua, referido al peso total del polímero **P**. De manera aún más preferida, el polímero **P** está esencialmente exento de disolventes, preferiblemente es esencialmente anhidro. A los disolventes, que apenas están contenidos o esencialmente no están contenidos en absoluto en el polímero **P**, pertenecen, por ejemplo, hexano, tolueno, xileno, metilciclohexano, dioxano, alcoholes tales como por ejemplo etanol o isopropanol, y agua.

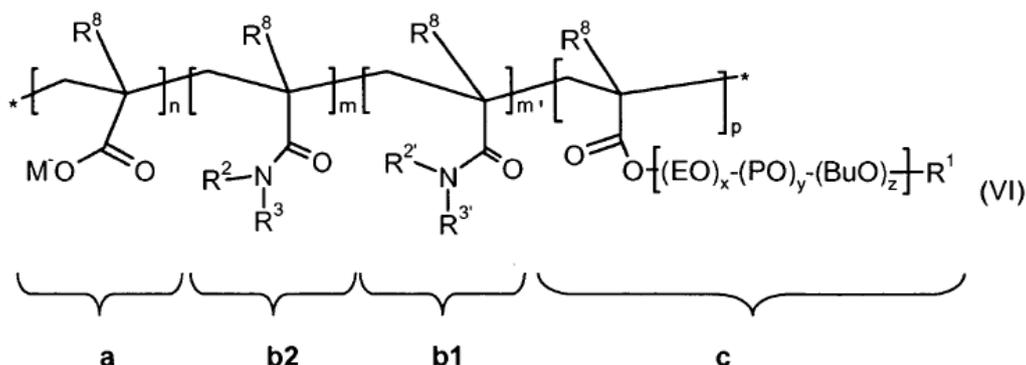
En la tercera etapa, junto a la formación de amidas, se pueden formar también sales de aminas. Con el fin de evitar esta formación de sales de aminas y de aumentar el rendimiento de la amidificación, al compuesto amínico **A** se le pueden añadir de manera preferida hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos.

Mediante el procedimiento conforme al invento se hace posible que se puedan obtener unos polímeros **P** que tienen grupos de amidas y de ésteres, que, según los usuales procedimientos análogos a una polimerización no se pueden obtener, o sólo se pueden obtener en una mala calidad, puesto que para la preparación se utilizan unos disolventes, en particular agua, que influyen negativamente sobre la formación de los ésteres. Además, este procedimiento hace posible reducir de una manera muy sencilla el contenido de grupos de ácidos carboxílicos - y por consiguiente la densidad de iones en la cadena principal del polímero - sin ninguna carga térmica aumentada y, por consiguiente, sin el peligro del desdoblamiento de poliésteres, que conduciría a una reticulación indeseada de los polímeros. Si se intenta conseguir la reducción de la densidad de iones en el usual procedimiento análogo a una polimerización, por ejemplo mediante  
30 aumento de la cantidad de grupos de ésteres, a partir de un determinado grado de esterificación se llega a un impedimento estérico, que dificulta la reacción ulterior, e incluso la imposibilita. Al contrario que esto, mediante el procedimiento conforme al invento se puede preparar un polímero **P** que contiene grupos de amidas y de ésteres en el estado de agregación sólido en una alta calidad.

Según sean la cantidad y el tipo del compuesto amínico **A** se pueden conseguir diferentes propiedades del producto final. Por lo tanto, una ventaja adicional del procedimiento conforme al invento consiste en que, partiendo de un producto intermedio, es decir del producto de reacción de la primera etapa, de un modo sencillo y eficiente en cuanto a los costes (barato), mediante la utilización de diferentes compuestos amínicos o de diferentes cantidades del compuesto amínico **A** se pueden preparar varios diferentes polímeros **P** que tienen grupos de amidas y de ésteres. Esto tiene grandes ventajas logísticas y financieras.

45 Así, por ejemplo, el polímero **P2**, que se había preparado en las dos primeras etapas, se puede preparar y almacenar en el estado de agregación sólido en grandes cantidades, y tan sólo en el sitio de uso se tiene que mezclar con el deseado compuesto amínico **A**, con el fin de conseguir unas determinadas propiedades del producto final. Para que el polímero **P2** sólido pueda reaccionar suficientemente con el compuesto amínico **A** sólido, de tal manera que el producto final, el polímero **P**, tenga la propiedad deseada, preferiblemente después de la mezcladura y antes del uso del polímero **P** se espera un cierto período de tiempo, de manera preferida por lo menos 2 horas, de manera aún más preferida por lo menos de 12 a 24 horas, de manera todavía más preferida por lo menos 48 horas, preferiblemente de 2 a 10 días.

En una forma de realización preferida, el polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres, que se prepara según el procedimiento conforme al invento, presenta en lo esencial la estructura de acuerdo con la fórmula (VI)



5 **M** representa en este caso un catión, en particular  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++/2}$ ,  $Mg^{++/2}$ ,  $NH_4^+$  o de 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 de signo contrario, que puede ser, entre otras cosas, un carboxilato de la misma molécula o de otra molécula del polímero **P**. Los compuestos orgánicos de amonio son en particular 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 orgánicos de amonio se obtienen en particular mediante la neutralización del grupo carboxilo con aminas terciarias usuales en el comercio.

Los sustituyentes  $R^8$  significan, independientemente uno de otro, un H o metilo. El metilo es preferido como sustituyente  $R^8$ .

10 Los sustituyentes  $R^2$  y  $R^3$  ya se han descrito en el caso del compuesto amínico **A** de la fórmula (II). Los sustituyentes  $R^2'$  y  $R^3'$  ya se han descrito en el caso del compuesto amínico **A'** de la fórmula (II'). Los sustituyentes  $R^1$ , **EO**, **PO**, **BuO** así como los índices **x**, **y** y **z** ya se han descrito para el compuesto monohidroxílico **E** de la fórmula (I).

Los índices **n**, **m**, **m'** y **p** significan unos números enteros, significando la suma de  $n+m+m'+p = 10 - 250$ , de manera preferida 20 - 100, en particular 25 - 80, y  $n > 0$ ,  $m > 0$  y  $p > 0$  y  $m' \geq 0$ .

15 La sucesión de los tres eslabones **a**, **b1**, **b2** y **c** puede ser en bloques o aleatoria, con la excepción de que, mediante el mecanismo del anhídrido de la formación de una amida, el eslabón **b2** tiene que estar contiguo a o en la proximidad de **a**, en particular contiguo a **a**.

20 La proporción de **a** es de 10 a 90 % en moles, la de **b1** es de 0 a 6 % en moles, la de **b2** es de 0,1 a 40 % en moles, la de **c** es de 9,9 a 89,9 % en moles, en cada caso referida a la cantidad molar total de los eslabones de **a**, **b1**, **b2** y **c** en el polímero **P**. En este caso la cantidad molar de **b2** tiene que ser menor que la cantidad molar de **a**.

25 En una forma de realización preferida, un poli(ácido metacrílico) con un poli(etilenglicol) que está rematado con un grupo metoxi por un lado, se esterifica y a continuación se hace reaccionar moderadamente de acuerdo con el invento con monoetanolamina, que se presenta absorbida o adsorbida en o sobre ácido silícico. Para un experto en la especialidad es evidente, que la etanolamina también puede pasar a tomar parte en una reacción con el ácido silícico, y por consiguiente se puede presentar fijada a su superficie.

30 El polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres, encuentra su uso en diferentes sectores, en particular en la tecnología del hormigón y del cemento. En particular, el polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres, se puede emplear como agente licuador para composiciones que fraguan por medios hidráulicos, en particular de hormigón y mortero. En este caso, el polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres se puede añadir a una mezcla seca, que contiene por lo menos una sustancia que fragua por medios hidráulicos. Como sustancia que fragua por medios hidráulicos se pueden utilizar fundamentalmente todas las sustancias conocidas para un experto en la especialidad. En particular, en este caso se trata de 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 en el sentido del presente invento, son yeso en la forma de anhídrido o de semihidrato o dihidrato, o cal calcinada. Como sustancia que fragua por medios hidráulicos, se prefiere un cemento. Además, son posibles unos 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-ésteres), agentes aceleradores, agentes inhibidores de la corrosión, agentes retardadores, agentes reductores de la contracción, agentes antiespumantes o agentes formadores de poros.

40 El polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres, que es esencialmente anhídrido, de manera preferida totalmente anhídrido, en el estado de agregación sólido, puede ser un componente de una composición que fragua por medios hidráulicos, de 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 a emplearse. Una tal mezcla seca es empleable también después de un prolongado período de tiempo de almacenamiento y presenta una buena capacidad de corrimiento.

5 El polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres puede ser añadido también a una usual composición que fragua por medios hidráulicos con, o poco antes o después de, la adición del agua. Como especialmente adecuada se ha manifestado en este contexto la adición del polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres en forma de una solución o dispersión acuosa, en particular como un agua de amasadura o como una parte del agua de amasadura.

10 El polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres dispone de una propiedad 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 y 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 el 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. Una utilización especial  
15 representa la utilización como agente licuador en morteros acabados. El polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres se puede utilizar también como agente dispersivo para dispersiones, en particular para unas dispersiones que contienen agentes aglutinantes hidráulicos o no hidráulicos, en particular para composiciones que fraguan por medios hidráulicos.

### Ejemplos

#### 20 1ª Etapa: Esterificación y formación del anhídrido

En un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, un termómetro, una conexión con un vacío y una disposición de destilación, se disponen previamente 480 g de una solución acuosa al 40 % de un poli(ácido metacrílico) con un peso molecular medio de 5.000 g/mol. Mediando agitación se añaden 5 g de ácido sulfúrico al 50 %. 300 g de un poli(etilenglicol) rematado con un grupo metoxi por un lado, que tiene un peso molecular medio de 1.100 g/mol, y 600 g  
25 de un poli(etilenglicol) rematado con un grupo metoxi por un lado, que tiene un peso molecular medio de 3.000 g/mol, se añaden en forma de una masa fundida y la mezcla de reacción se calienta lentamente a 170°C mediando agitación. En este caso, el agua se separa continuamente por destilación. Tan pronto como la mezcla de reacción ha llegado a 170°C, se agita durante 30 min a esta temperatura. A continuación, se esterifica ulteriormente bajo un vacío (de 80-100 mbar) durante 3,5 horas. El índice directo de acidez al final del período de tiempo de reacción se determinó como de 0,67  
30 mmol de COOH/g del polímero. El polímero fundido se vierte sobre un sustrato aplanado y se solidifica en el estado de agregación sólido. Después del enfriamiento y de la fusión, el polímero sólido se puede desprender sin problemas desde el sustrato aplanado y desmenuzarse en pequeños trozos, en particular en escamas, que se pueden envasar en unos toneles que se cierran herméticamente. Denominación: **BP1**.

#### 2ª Etapa: Amidificación

##### 35 Ejemplo 1

500 g de ácido silícico se introducen en un mezclador Hobart y mediando una débil agitación se mezclan con 215 g de etanolamina. La mezcla se continúa mezclando durante 5 minutos y a continuación se envasa en una botella de vidrio. El polvo, que tiene una buena capacidad de corrimiento contiene aproximadamente 30 % de etanolamina. Denominación: **AT1**

40 550 g del polímero sólido **BP1** se añaden a un molino de bolas de porcelana y a esto se añaden 60 g de **AT1**. Esta mezcla contiene por consiguiente aproximadamente 18 g de etanolamina. Esta mezcla se muele durante 12 horas mediando adición de bolas de acero. El polvo fino de color blanco obtenido se envasa. Denominación: **EPA1**

##### Ejemplo 2

45 Antes de la solidificación, el polímero **BP1** se vierte sobre un sustrato aplanado aproximadamente a la temperatura ambiente. Sobre la masa fundida subenfriada, a una temperatura situada por debajo de 60°C, se esparce el polvo de **AT1**, en una cantidad de aproximadamente 60 g de polvo de **AT1** por cada kg de la masa fundida polimérica. A continuación, el polímero se solidifica para formar un material sólido, que se desmenuza en pequeños trozos, en particular en escamas. Después de esto, los pequeños trozos se elaboran para formar un polvo por medio de un molino. Denominación: **EPA2**.

50 Después de haber dejado reposar el polvo durante 1 hasta 2 días, se puede mostrar que el polímero tratado con la amina posee unas propiedades distintas de las del polímero que no ha sido tratado.

### Composiciones ilustrativas, que fraguan por medios hidráulicos

La actividad de los polímeros conformes al invento se ensayó en el mortero.

| Composición de la mezcla de mortero 1: <b>MM1</b> (grano más grande 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, el cemento y el polímero sólido se mezclaron en seco durante 1 minuto en un mezclador Hobart. En el intervalo de 30 segundos se añadió el agua de amasadura, y se mezcló todavía durante otros 2,5 minutos. El tiempo total de mezclado en húmedo es de 2,5 minutos.

**Tabla 1:** Resultados del ensayo de morteros: índice de agua/cemento (índice a/c) 0,43

|   | Dosificación<br>(en % de<br>sustancia activa<br>sobre cemento) | Grado de<br>propagación<br>después de 0 min. | Grado de<br>propagación<br>después de 30 min. | Grado de<br>propagación<br>después de 60 min. |
|---|--|--|---|---|
| Polvo del Ejemplo 1<br><b>EPA1</b>                            | 0,22   | 158 mm                                       | 156 mm  | 150 mm  |
| Polvo del Ejemplo 2<br><b>EPA2</b>                            | 0,21   | 178 mm                                       | 175 mm  | 170 mm  |
| Ejemplo de<br>comparación 1:<br>polvo sin amina<br><b>BP1</b> | 0,2  | 198 mm                                       | 166 mm  | 148 mm  |

## 5 **Métodos de medición**

### - índice directo de ácido

Aproximadamente 1 g de la masa fundida polimérica se disuelve en aproximadamente 30 ml de agua desionizada y se mezcla con 3 gotas de una solución de fenolftaleína (al 1 % en etanol). Se valora con NaOH 0,1 N hasta llegar al cambio de color.

10 Índice de ácido en mmol de COOH/g =  $V/(10 \times m)$

V = consumo de NaOH 0,1 N en ml y m = cantidad pesada inicial de la masa fundida polimérica en g

### - Grado de propagación

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

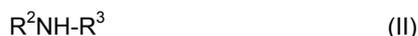
### **Resultados**

15 La Tabla 1 muestra el excelente mantenimiento de la elaborabilidad durante más de 60 minutos de unos morteros con los polímeros conformes al invento, mientras que un mortero con el polímero de comparación 1 sin ninguna amina pierde manifiestamente elaborabilidad.

20 Además, estos resultados de los morteros muestran que, en el caso de la conversión química en la tercera etapa de reacción (c) tiene lugar una reacción. Las propiedades de los polímeros conformes al invento se diferencian manifiestamente, en lo que respecta al mantenimiento de la elaborabilidad de la mezcla de mortero, de las de los polímeros de partida.

## REIVINDICACIONES

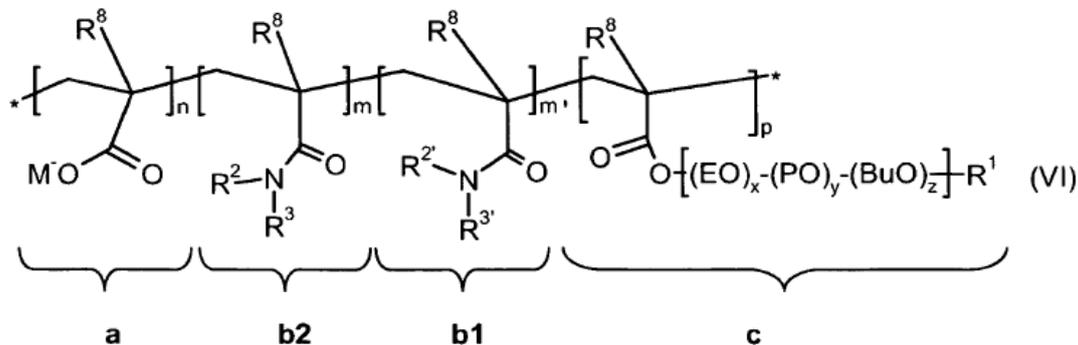
1. Procedimiento para la preparación de un polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres en el estado de agregación sólido, que comprende las etapas
- 5 a) de hacer reaccionar un homo- o copolímero **P1** de un ácido (met)acrílico o bien de ácido itacónico o crotónico con por lo menos un compuesto monohidroxílico **E**, a una temperatura de hasta 200°C, para formar un polímero **P2**, de tal manera que, junto a grupos de ésteres, se formen grupos de anhídridos,
- b) de enfriar el polímero **P2** preparado en la etapa (a) a una temperatura situada por debajo de 60°C, de tal manera que el polímero **P2** se presente en el estado de agregación sólido o como una masa fundida subenfriada,
- 10 c) de amidificar el polímero **P2** que tiene grupos de anhídridos y que se presenta en el estado de agregación sólido o como una masa fundida subenfriada, con por lo menos un compuesto amínico **A** a unas temperaturas situadas por debajo de 60°C;
- presentándose el compuesto amínico **A**, utilizado en la etapa (c), en el estado de agregación sólido o sobre o en un material de soporte sólido.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero **P2**, después del enfriamiento, se presenta en forma de polvos, copos, perlas, placas o escamas.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el material de soporte sólido es un agente aglutinante mineral, un material aditivo hidráulico, ácido silícico, un tamiz molecular o una greda, de manera preferida cemento, yeso, arena metalúrgica o un ácido silícico.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que el polímero **P** preparado tiene menos que 1 % en peso de agua, referido al peso total del polímero **P**, de manera preferida es esencialmente anhidro.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que en la etapa (c), el polímero **P2** que se presenta en el estado de agregación sólido o como una masa fundida subenfriada, se mezcla con el por lo menos un compuesto amínico **A** sin la utilización de ningún disolvente.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que la etapa (a) se efectúa en presencia de un ácido, en particular de ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fosfórico o ácido fosforoso, de manera preferida ácido sulfúrico.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que el compuesto monohidroxílico **E** es un alcohol alquílico de C<sub>6</sub> hasta C<sub>20</sub> o tiene la fórmula (I)
- 30 
$$\text{HO}-[(\text{EO})_x-(\text{PO})_y-(\text{BuO})_z]-\text{R}^1 \quad (1)$$
- teniendo los índices **x**, **y**, **z**, independientemente unos de otros, en cada caso unos valores de 0 - 250, y siendo  $x+y+z = 3 - 250$ ;
- significando **EO** = etilenoxi, **PO** = propilenoxi, **BuO** = butilenoxi o isobutilenoxi, con un orden de sucesión de los eslabones EO, PO o respectivamente BuO en cualquier secuencia arbitraria posible;
- 35 y significando **R**<sup>1</sup> un grupo alquilo con 1 - 20 átomos de carbono o un grupo alquilarilo con 7 - 20 átomos de carbono.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el homo- o copolímero **P1** de un ácido (met)acrílico o bien de ácido crotónico o itacónico se prepara mediante una homopolimerización o mediante una copolimerización con por lo menos otro otro monómero escogido entre el conjunto que se compone de ácidos carboxílicos insaturados en α, β, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados en α, β, carboxilatos insaturados en α, β, estireno, etileno, propileno, acetato de vinilo, así como de mezclas de éstos.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el copolímero **P1** es un copolímero de los ácidos acrílico y metacrílico así como de sus sales o sales parciales; o el homopolímero **P1** es un poli(ácido metacrílico) o un poli(ácido acrílico), de manera preferida un poli(ácido metacrílico), sus sales o sales parciales.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto amínico **A** es una amina de la fórmula (II)



formando **R**<sup>2</sup> y **R**<sup>3</sup> en común un anillo, que contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno;



14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero **P** que tiene grupos de amidas y de ésteres, tiene la fórmula (VI)



significando **M** un catión, en particular  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++/2}$ ,  $Mg^{++/2}$ ,  $NH_4^+$  o un amonio orgánico;

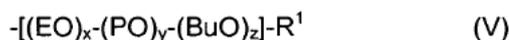
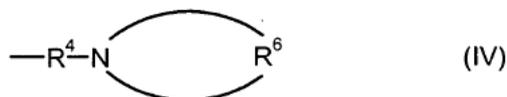
5 significando los  $R^8$ , independientemente unos de otros, un H o metilo, en particular metilo;

y

formando  $R^2$  y  $R^3$  en común un anillo, que contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno,

o

10 representando  $R^2$  y  $R^3$ , independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 hasta 9 átomos de carbono, un grupo aralquilo con 7 hasta 12 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo, en particular  $-CH_2CH_2-OH$  o  $CH_2CH(OH)CH_3$ , o un compuesto de la fórmula (III), (IV) o (V) o H



15 representando los  $R^4$ , independientemente unos de otros, un grupo alquileo y  $R^5$  un grupo alquilo de  $C_1$  hasta  $C_4$ , un grupo hidroxialquilo o H, y representando los **X**, independientemente unos de otros, un S, O ó  $NR^7$ , teniendo **n** un valor comprendido entre 1 y 100, y representando los  $R^7$  independientemente unos de otros un grupo alquilo de  $C_1$  hasta  $C_4$ , un grupo hidroxialquilo o H,

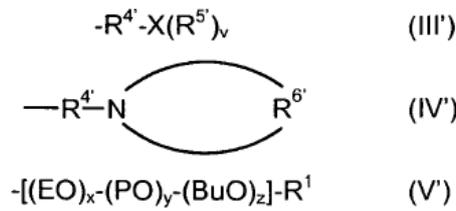
representando  $R^6$  un grupo alquileo eventualmente con heteroátomos;

y

20 formando  $R^2$  y  $R^3$  en común un anillo, que contiene eventualmente átomos de oxígeno, azufre u otros átomos de nitrógeno,

o

25 representando  $R^2$  y  $R^3$ , independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 8 hasta 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 hasta 9 átomos de carbono, un grupo aralquilo con 7 hasta 12 átomos de carbono, un compuesto de la fórmula (III'), (IV') o (V') o H,



representando  $R^4$  un grupo alquileo y  $R^5$  un grupo alquilo de  $C_1$  hasta  $C_4$  y representando  $X$  un S, O ó N, y siendo  $v = 1$  para  $X = S$  u O, o  $v = 2$  para  $X = N$ ; y siendo  $R^6$  un grupo alquileo, eventualmente con heteroátomos, y

$n+m+m'+p = 10 - 250$ , de manera preferida  $20 - 100$ , y  $n > 0$ ,  $m > 0$ ,  $p > 0$  y  $m' \geq 0$ ,

5 y

teniendo  $x$ ,  $y$ , y  $z$ , independientemente unos de otros, unos valores de  $0 - 250$ , y siendo

$x+y+z = 3 - 250$ ;

significando **EO** = etilenoxi, **PO** = propilenoxi, **BuO** = butilenoxi o isobutilenoxi, con un orden de sucesión de los eslabones de EO, PO y BuO en cualquier secuencia arbitraria posible; y

10 significando  $R^1$  un grupo alquilo con  $1 - 20$  átomos de carbono o un grupo alquilarilo con  $7 - 20$  átomos de carbono.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que la proporción de **a** es de  $10$  a  $90$  % en moles, la de **b1** es de  $0$  a  $6$  % en moles, la de **b2** es de  $0,1$  a  $40$  % en moles, la de **c** es de  $9,9$  a  $89,9$  % en moles, en cada caso referida a la cantidad molar total de los eslabones de **a**, **b1**, **b2** y **c** en el polímero **P** y siendo la cantidad molar de **b2** menor que la cantidad molar de **a**.