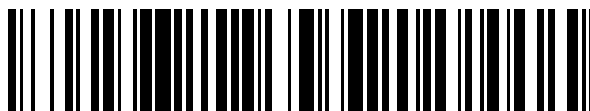


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 972**

51 Int. Cl.:
C08F 216/02 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09709988 .1**
96 Fecha de presentación: **12.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2242779**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **COPOLÍMEROS CON CADENAS LATERALES DE POLIÉTER Y UNIDADES ESTRUCTURALES HIDROXIALQUILO Y ÁCIDO.**

30 Prioridad:
13.02.2008 EP 08101595

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2011

73 Titular/es:
**Construction Research & Technology GmbH
Dr.-Albert-Frank-StraBe 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:
**LORENZ, Klaus;
ALBRECHT, Gerhard;
FLAKUS, Silke;
KRAUS, Alexander;
MACK, Helmut;
WAGNER, Petra;
SCHOLZ, Christian;
WIMMER, Barbara;
HARTL, Angelika y
WINKLBAUER, Martin**

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

ES 2 370 972 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

Copolímeros con cadenas laterales de poliéter y unidades estructurales hidroxialquilo y ácido

La presente invención se refiere a un copolímero para la producción del copolímero así como una mezcla de materiales de construcción.

- 5 Se sabe que frecuentemente se añaden aditivos en forma de agentes dispersantes a suspensiones pastosas de sustancias orgánicas o inorgánicas en polvo como arcillas, harina de silicato, tiza, hollín, harina de roca y agentes hidráulicos, para el mejoramiento de su capacidad para ser transformados, es decir ser amasados, ser extendidos, ser inyectados, ser bombeados, o en su fluidez. Tales aditivos son capaces de impedir la formación de aglomerados de materia sólida, dispersar las partículas ya presentes y recientemente formadas durante la hidratación y de esta
10 forma mejorar la capacidad para ser transformados. Este efecto es explotado en particular también enfocado a la producción de mezclas de materiales de construcción que contienen agentes ligantes como cemento, cal, yeso, semihidrato o anhidrita.

- 15 Para transformar estas mezclas de materiales de construcción a base de los mencionados agentes ligantes, en una forma que pueda ser usada en forma lista para aplicar, en esencia por regla general se necesitan más agua de amasado de la que sería necesaria para los subsiguientes procesos de hidratación y endurecimiento. La fracción de espacios huecos formada en el cuerpo del hormigón por el agua de dilución que posteriormente esta en exceso, conduce a una firmeza y estabilidad mecánicas significativamente desmejoradas.

- 20 Para reducir esta fracción de agua para una consistencia especificada de procesamiento y/o para mejorar la capacidad para ser procesado, para una relación especificada de agua/agente ligante, se emplean aditivos que en general se definen como agentes de reducción de agua o agentes de fluidez. En la práctica se emplean como tales agentes en particular copolímeros que pueden ser producidos mediante polimerización por radicales libres de monómeros de ácido y/o monómeros de derivados de ácido con macromonómeros de poliéter.

- 25 En la WO 2005/075529 se describen copolímeros que aparte de unidades estructurales de monómeros de ácido, exhiben unidades estructurales de viniloxibutilenpoli(etilenglicol) como unidades estructurales del macromonómero de poliéter. Tales tipos de copolímero son distribuidos ampliamente como agentes de fluidez de alto desempeño puesto que estos exhiben excelentes propiedades de aplicación. En esta relación son de resaltar particularmente la robustez o bien universalidad respecto al empleo de diferentes cementos, diferentes procedimientos de mezcla así como diferentes temperaturas de aplicación. El hormigón que contiene este agente de fluidez de alto desempeño se distingue normalmente por una particularmente buena capacidad para ser trabajado.

- 30 El viniloxibutilenpoli(etilenglicol) empleado como precursor monomérico de éste copolímero es obtenido mediante etoxilación de 4-hidroxibutilviniléter. El 4-hidroxibutilviniléter es un producto de reacción a escala industrial de acetileno. Debido a las circunstancias según la cual la química basada en el acetileno (química de Reppe) fue sustituida ampliamente por la química basada en etileno, la producción a gran escala de 4-hidroxibutilviniléter está ligada a locaciones industriales que operan aún un poco de la química de Reppe. Además, regularmente se parte de
35 la base que el 4-hidroxibutilviniléter como producto de la, particularmente costosa desde la vista de la seguridad, química de Reppe, no es o ha sido particularmente producible de modo económico. De modo correspondiente, lo anteriormente dicho afecta también la disponibilidad y los costos de viniloxibutilenpoli(etilenglicol) así como los correspondientes copolímeros.

- 40 Con ello el objetivo el que se basa la presente invención es poner a disposición un agente dispersante económico para agentes ligantes hidráulicos, el cual sea particularmente adecuado como agente de fluidez/agente de reducción de agua para el hormigón.

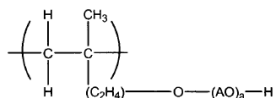
La solución de este objetivo es un copolímero que exhibe

- i) 5 a 55 % molar de una unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter,
ii) 2 a 90 % molar de una unidad estructural β de un derivado de ácido acrílico y
45 iii) 2 a 90 % molar una unidad estructural γ de un hidroxialquilacrilato,

donde la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter se representa por la siguiente fórmula general (Ia)

ES 2 370 972 T3

(Ia)



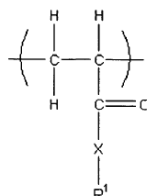
con

A es igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 ,

a igual o diferente y representado por un número entero entre 5 y 45 ,

- 5 la unidad estructural β de derivado de ácido acrílico es representada por las siguientes fórmulas generales (IIa) y/o (IIb)

(IIa)

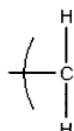


con

- 10 x igual o diferente y representado 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 igual o diferente y representado por SO_3H , PO_3H_2 , OPO_3H_2 , y/o $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$

(Ib)



con

R^2 igual o diferente y representado por OH , OM con $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ y/o ONH_4

- 15 y la unidad estructural γ hidroxialquilacrilato representada por la siguiente fórmula general (III)

con

R^3 igual o diferente y representado por un grupo monohidroxialquilo ramificado o no ramificado $\text{C}_1 - \text{C}_5$.

- 20 La determinación de a (número de grupos alcoxi) en la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter según la fórmula general (Ia) ocurre con base en la denominada medición MALDI-TOF-MS (MALDI-TOF-MS es una abreviatura de espectroscopia de masas de tiempo de vuelo de desorción/ionización láser asistida por matriz). Las mediciones MALDI-TOF-MS llevadas a cabo en esta relación fueron ejecutadas en un " Bruker Reflex III", equipado con un láser de nitrógeno de 337 nm . El voltaje de aceleración fue de 20 kV y la detección de los espectros de cationes ocurrió en el modo de reflexión. Como matriz se empleó ácido dihidroxibenzoico (DHB) y como sal cloruro de potasio de la compañía Merck KGaA. La preparación de las muestras ocurrió como preparación de materia
- 25 sólida. Para esto se disolvió en cada caso una punta de espátula de la correspondiente muestra en THF. A continuación se trituró en un mortero una pequeña fracción de la muestra disuelta con una punta de espátula de DHB y una punta de espátula de cloruro de potasio. Se aplicó una parte de esta mezcla con una espátula sobre una placa de muestras. La calibración ocurrió con un estándar externo, el cual se componía de los siguientes péptidos

(Pepmix): 10 pm/μl de bradikina, 10 pm/μl de angiotensina I, 10 pm/μl de angiotensina II, 10 pm/μl de neurotensina y 10 pm/μl de ACTH. Se disolvieron los péptidos en una mezcla de 20 % en peso de acetonitrilo, 79,9 % en peso de H₂O y 0,1 % en peso de ácido fórmico. Adicionalmente se diluyó el Pepmix con H₂O. Para la calibración se mezcló 1 μl de Pepmix con 1 μl de solución de DHB sobre una mancha del objetivo. Como solvente para la solución de DHB se emplea una mezcla metanol-agua en relación 1:1. La concentración fue de 10 mg/ml.

La unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter está involucrada de modo significativo en el efecto dispersante del copolímero. El precursor del correspondiente producto monomérico de partida es isoprenol (3-metil-3-buten-1-ol). Isoprenol es un producto de la química de las olefinas, el cual resulta por ejemplo en grandes cantidades como producto intermedio en la síntesis de citral. En general puede decirse que el isoprenol puede ser considerado como un producto intermedio disponible en grandes cantidades y de precio conveniente en la industria química. De ello resulta un atractivo económico correspondientemente alto de los copolímeros acordes con la invención, los cuales se basan en isoprenol alcoxilado. Adicionalmente es esencial que los copolímeros acordes con la invención exhiben las excelentes propiedades de aplicación del agente de fluidez de alto desempeño, las cuales fueron descritas previamente.

Finalmente, en relación a la producción del copolímero (proceso de polimerización) debería mencionarse que, debido a la resistencia particularmente alta frente a la hidrólisis ácida, el isoprenol alcoxilado es más fácilmente manipulable en la técnica del método en comparación con el viniloxibutilenpoli(etilenglicol).

Usualmente en la fórmula general (Ia) que representa la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter, x se representa por 2 y/o 3, preferiblemente 2. Con ello, son típicos grupos etoxi o mezclas de grupos etoxi- y propoxi.

En la fórmula general (Ia) que representa la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter, aplica preferiblemente para por lo menos 20 % molar, de modo particularmente preferido para por lo menos 35 % molar de todos los segmentos de cadena lateral (AO)_a, a = 6 a 15 y preferiblemente para otro por lo menos 20 % molar, particularmente preferido para otro por lo menos 35 % molar de todos los segmentos de cadena lateral (AO)_a, a = 19 a 35. Esto puede ser alcanzado cuando en la polimerización se emplean dos tipos diferentes de monómeros de derivado de isoprenolpoliéter. Un tipo exhibe entonces por ejemplo un valor promedio de frecuencia respecto a a de 11 y el otro tipo correspondiente a aproximadamente 24. Esta mezcla de cadenas laterales largas y cortas de poliéter en el copolímero elevan su desempeño de aplicación.

Preferiblemente la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter está presente con una proporción relativa de 25 a 50 % molar, particularmente preferido 30 a 45 % molar. Por regla general la unidad estructural β de derivado de ácido acrílico está presente con una fracción relativa de 35 a 60 % molar, particularmente preferido 40 a 55 % molar. Preferiblemente la unidad estructural de γ hidroxialquilacrilato está presente con una fracción relativa de 2 a 30 % molar, particularmente preferido de 6 a 23 % molar.

Usualmente la unidad estructural β de derivado de ácido acrílico es representada por la fórmula general (IIb). Normalmente entonces R² representa OH. Como monómero que genera la unidad estructural β de derivado de ácido acrílico se emplea con ello preferiblemente ácido acrílico.

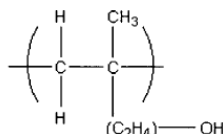
En una forma preferida de operar, en la unidad estructural de γ hidroxialquilacrilato, la cual es representada por la fórmula general (III), R³ es representado por -CH₂-CHOH-CH₃, -CHCH₃-CH₂-OH y/o -CH₂CH₂-OH.

Frecuentemente el copolímero acorde con la invención exhibe un peso molecular promedio ponderado de 10.000 a 100.000.

Por regla general el copolímero acorde con la invención está presente en solución acuosa, la cual contiene 30 a 95 % en peso de agua y 5 a 70 % en peso de masa seca disuelta. La masa seca consiste entonces normalmente esencialmente en el copolímero anhidro.

El copolímero acorde con la invención puede, aparte de la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter, de la unidad estructural β de derivado de ácido acrílico y de la unidad estructural de γ hidroxialquilacrilato, exhibir además por lo menos otra unidad estructural. En tal caso el copolímero puede exhibir por lo menos 1 % molar de una unidad estructural α de isoprenol, la cual se representa por la fórmula general (IVa)

(IVa)



Mediante la polimerización de la unidad estructural α de isoprenol pueden modificarse los espesores de las cadenas laterales y con ello las propiedades de aplicación del copolímero.

5 La invención se refiere también a la producción del copolímero acorde con la invención mediante polimerización por radicales libres en solución a 0 a 40 °C en presencia de un iniciador redox, donde se emplea agua como solvente. Sin embargo el copolímero acorde con la invención puede ser producido también mediante otro método cualquiera.

10 Además la presente invención se refiere a un material para construcción que contiene copolímero acorde con la invención así como agente ligante hidráulico y/o un agente ligante hidráulico latente. Típicamente el agente ligante hidráulico está presente como cemento, cal, yeso, semihidrato o anhídrita o como mezcla de estos componentes, sin embargo preferiblemente como cemento. El agente ligante hidráulico latente está presente normalmente como pavesa, piedra de trass o escoria de alto horno.

La presente invención debería ser descrita en mayor detalle en virtud de los siguientes ejemplos de ejecución.

15 Deberían compararse respecto a su desempeño copolímeros acordes con la invención (según los ejemplos de producción 1 y 2) con copolímeros que ya son empleados en la práctica de modo exitoso, (según los ejemplos de comparación 1 y 2).

Ejemplo de producción 1 (Ej. 1) – tipo de copolímero 1 acorde con la invención

20 Un reactor de vidrio dotado con varias posibilidades de alimentación, agitador y embudo de decantación fue cargando con 87 ml de agua, 37,5 g de macromonómero 1 (producido mediante etoxilación de 3-metil-3-buten-1-ol con 11 mol de EO) y 82,5 g de macromonómero 2 (producido mediante etoxilación de 3-metil-3-buten-1-ol con 22 mol EO) (solución A) y atemperado a 16°C. Se añadió en el reactor de vidrio a la solución A una cantidad parcial de una segunda solución preparada previamente parcialmente neutralizada (solución B) consistente en 54,11 g de agua, 19,34 g de ácido acrílico (90 %) y 7,02 g de hidroxipropilacrilato (96 %), en un periodo de tiempo de 15 min. Además se añadieron al reactor 1,74 g de ácido 3-mercaptopropiónico. Se preparó previamente una tercera solución (solución C), compuesta por 3 g de dihidrato de hidroximetanosulfonato de sodio y 47 g de agua. Después se añadieron a la solución A a una temperatura de 16 °C, 46,5 mg de heptahidrato de sulfato de hierro (II), disueltos en algunas gotas de agua, así como 2,87 g de una solución al 30% de peróxido de hidrógeno. Además se dosificaron a la solución A en un periodo de 45 minutos la aún restante solución B y en un periodo de 60 minutos la solución C. Finalmente se añadieron 21 ml de una solución al 20% de hidróxido de sodio y se ajustó un valor de pH de 6,5.

30 Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de un peso molar promedio $M_w = 24500$ g/mol, una polidispersidad de 1,66 y un contenido de materia seca de 44,3 %. El rendimiento en copolímero en comparación con alcohol etoxilato insaturado no copolimerizado fue de 95 % (determinado mediante cromatografía de permeación en gel, definida en lo que sigue como GPC).

Ejemplo de producción 2 (Ej. 2) - tipo de copolímero acorde con la invención 2

35 Un reactor de vidrio equipado con varias posibilidades de alimentación, agitador y embudos de decantación fue cargado con 87 ml de agua, 37,5 g de macromonómero 1 (producido mediante etoxilación de 3-metil-3-buten-1-ol con 11 mol EO) y 82,5 g de macromonómero 2 (producido mediante etoxilación de 3-metil-3-buten-1-ol con 22 mol EO) (solución A) y se atemperó 14°C. Se añadió en el reactor de vidrio a la solución A una cantidad parcial de una segunda solución previamente preparada parcialmente neutralizada (solución B), compuesta de 58,9 g de agua, 16,6 g de ácido acrílico (90 %) y 11,7 g de hidroxipropilacrilato (96 %), en un periodo de tiempo de 15 min. Se añaden 0,96 g de ácido 3-mercaptopropiónico al residuo remanente. Además se añadieron 1,92 g de ácido 3-mercaptopropiónico al reactor. Se preparó una tercera solución (solución C), compuesta por 3 g de dihidrato de hidroximetanosulfonato de sodio y 47 g de agua. Después de ello se añadieron a la solución A a una temperatura de 14 °C, 46,5 mg de heptahidrato de sulfato de hierro (II) disueltos en algunas gotas de agua así como 2,87 g de una solución al 30% de peróxido de hidrógeno. Además se dosificaron a la solución A en un periodo de 45 minutos la solución B aún restante y en un periodo de tiempo de 60 minutos la solución C. Finalmente se añaden 16,5 g de una solución al 20% de hidróxido de sodio y se ajusta un valor de pH de 6,5. Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero con un peso molecular promedio de $M_w = 23000$ g/mol, una polidispersidad de 1,86 y un contenido de

materia seca de 43,6 %. El rendimiento en polímero en comparación con alcoholetoxilato insaturado no copolimerizado fue de 97,7 % (determinado mediante GPC).

Ejemplo de comparación 1 (Comp. 1) -correspondiente al tipo de copolímero 1

5 Agente de fluidez para hormigón disponible comercialmente Glenium® Sky 593 (de BASF Construction Polymers GmbH) a base de un copolimerizado de viniloxibutilenpoli(etilenglicol), un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y un derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado -el polímero según ejemplo de comparación 1 exhibe comparado con el tipo de copolímero 1 una arquitectura de polímero relativamente cercana.

Ejemplo de comparación 2 (Comp. 2) -correspondiente al tipo de copolímero 2

10 Agente de fluidez para hormigón comercialmente disponible Glenium® Sky 594 (de BASF Construction Polymers GmbH) a base de un copolimerizado de viniloxibutilenpoli(etilenglicol), un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y un derivado de ácido carboxílico etilénicamente insaturado -el polímero según el ejemplo de comparación 2 exhibe frente al copolímero de tipo 2 una arquitectura de polímero relativamente cercana.

15 Debería considerarse primero el comportamiento de polimerización respecto a la distribución de peso molecular objetivo y al rendimientos logrados. De la tabla 1 se sigue que la producción del polímero acorde con la invención ocurre con en cada caso rendimientos casi mayores que los del polímero de comparación. Otro criterio importante para un buen desempeño en el hormigón es la masa molecular promedio del polímero.

Tabla 1: masas molares y rendimientos de los copolímeros

Polímero según	M _w [g/mol]	Pd	Rendimiento (%)
Ejemplo 1	24500	1,66	95
Comparación 1	23200	1,67	90
Ejemplo 2	23000	1,86	98
Comparación 2	22800	1,68	94

20 En la tabla 1 se reproducen respectivamente los valores para M_w y para la polidispersidad (Pd). Ambos productos acordes con la invención exhiben una masa molecular media en el rango del polímero de comparación. Las polidispersidades están asimismo en un rango comparable.

25 Para otras evaluaciones de los copolímeros se ejecutaron pruebas de hormigón. En los ejemplos de aplicación 1 y 2 se describen las ejecuciones experimentales. En los ensayos debería probarse si los copolímeros acordes con la invención bajo las mismas condiciones de prueba (valor w/z, temperatura, agregados, etc.) y a la misma dosificación muestran un buen desempeño, es decir la misma licuefacción así como la misma fluidez a lo largo de tiempo.

Ejecución de la prueba de hormigón:

30 Se mezclaron 280 kg de cemento Portland (CEM I 42,5 R, Mergelstetten) con agregados redondos compuestos de modo correspondiente a la curva granulométrica de relleno con un grano máximo de 16 mm, 80 kg de relleno de harina de piedra caliza Calcita MS 12 y 156,8 kg de agua, la cual contenía disuelto el producto acorde con la invención o bien el producto de comparación. Inmediatamente después de la producción de la mezcla de hormigón, ocurrió la determinación de dimensiones de expansión de la torta así como su cambio a lo largo de un periodo de 60 minutos.

Los resultados de la prueba son presentados tabularmente a continuación.

35 Se mezclaron 280 kg de cemento Portland (CEM I 42,5 R, Karlstadt) con agregados redondos compuestos de modo correspondiente a la curva granulométrica de relleno con un grano máximo de 16 mm, 80 kg de relleno de harina de piedra caliza calcita MS 12 y 162,4 kg de agua, la cual contenía disuelto el producto acorde con la invención o bien el producto de comparación. Inmediatamente después de la producción de la mezcla de hormigón ocurrió la determinación de dimensiones de expansión de la torta así como su cambio a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos.

Los resultados de la prueba son mostrados en las siguientes tablas.

Tabla 2:

Aditivo	Materia seca [% en peso]	Dosificación [% en peso]	Fluidez en cm después de			
			0 min.	10 min.	30 min.	60 min.
Ejemplo 1	30	0,18	64,5	61	58	54,5
Comparación 1	30	0,18	64	60	57	54
Ejemplo 2	30	0,18	60	59	55,5	54
Comparación 2	30	0,18	62	59	56	54,5
w/z = 0,56, cemento: Mergelstetten						

5 La tabla 2 muestra los resultados de la prueba de hormigón empleando cemento de Mergelstetten. Para ambos polímeros del ejemplo puede observarse a la misma dosificación, una licuefacción casi idéntica. Además ellos como los polímeros de comparación pueden mantener constante la fluidez durante 60 minutos. También la prueba empleando el cemento de Karlstädt muestra un comportamiento casi idéntico del polímero de ejemplo con sus referencias (tabla 3).

Tabla 3:

Aditivo	Materia seca [% en peso]	Dosificación [% en peso]	fluidez en cm después de			
			0 min.	10 min.	30 min.	60 min.
Ejemplo 1	30	0,18	55	57	57	55
Comparación 1	30	0,18	57	58	58	56
Ejemplo 2	30	0,18	58,5	61	60,5	59
Comparación 2	30	0,18	58,5	60	61,5	59,5
w/z = 0,58 para el ejemplo 1 y 0,63 para ejemplo 2; cemento: Karlstadt						

10

Los resultados muestran que los copolímeros acordes con la invención, respecto a su comportamiento en el hormigón exhiben propiedades comparables con las de los agentes de fluidez de alto desempeño conocidos. Además, mediante el empleo de diferentes cementos se confirma también la robustez/universalidad de los copolímeros acordes con la invención.

15

Tabla 4:

Aditivo	Materia seca [% en peso]	Dosificación [% en peso]	Flujo de escurrimiento en cm después de			
			0 min.	10 min.	30 min.	60 min.
Ejemplo 1	30	0,18	44	42	35,5	32

(continuación)

Aditivo	Materia seca [% en peso]	Dosificación [% en peso]	Flujo de escurrimiento en cm después de			
			0 min.	10 min.	30 min.	60 min.
Comparación 1	30	0,18	44,5	41,5	34	29,5
w/z = 0,56, cemento: Mergelstetten						

5 La tabla 4 muestra los resultados para el flujo de escurrimiento en virtud del ejemplo 1 y del correspondiente polímero de comparación. Empleando la misma dosificación también se observa aquí un comportamiento comparable. Esto es otra confirmación de que mediante la adición de los copolímeros acordes con la invención surge un hormigón, que exhibe una consistencia comparable y asimismo una buena capacidad para ser procesado, como es el caso del uso de agentes de fluidez de alto desempeño usados exitosamente como referencia.

Resultado final de los resultados de la prueba de comparación:

10 Los ensayos previos muestran que la calidad del agente de fluidez a base de los copolímeros acordes con la invención es sobresaliente. El desempeño es comparable con los polímeros de alto desempeño ya probados en la práctica a base de viniloxibutilenpoli(etilenglicol).

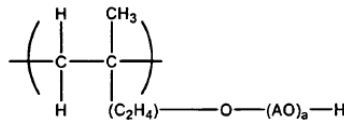
REIVINDICACIONES

1. Copolímero que exhibe

- i) 5 a 55 % molar de una unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter,
- ii) 2 a 90 % molar de una unidad estructural β de un derivado de ácido acrílico y
- 5 iii) 2 a 90 % molar una unidad estructural γ de un hidroxialquilacrilato,

donde la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter se representa por la siguiente fórmula general (Ia)

(Ia)



con

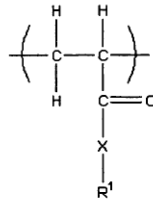
A igual o diferente así como representado por un grupo alquileo según C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 ,

10 a igual o diferente y representado por un número entero entre 5 y 45,

donde en la fórmula general (Ia) que representa la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter aplica que para por lo menos 20 % molar, preferiblemente por lo menos 35 % molar de todos los segmentos de cadena lateral $(\text{AO})_a$, $a = 6$ a 15 y para otro por lo menos 20 % molar, preferiblemente por lo menos 35 % molar de todos los segmentos de cadena lateral $(\text{AO})_a$, $a = 19$ a 35 ,

15 la unidad estructural β de un derivado de ácido acrílico es representada por las siguientes fórmulas generales (IIa) y/o (IIb)

(IIa)

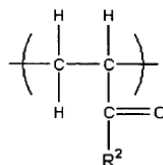


con

20 X igual o diferente y representado 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 igual o diferente y representado por SO_3H , PO_3H_2 , OPO_3H_2 , y/o $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$

(IIb)

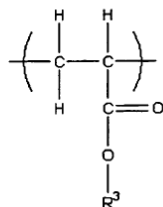


con

R² igual o diferente y representado por OH, OM con M = Na, K, Ca y/o ONH₄

y la unidad estructural γ de hidroxialquilacrilato es representada por la siguiente fórmula general (III)

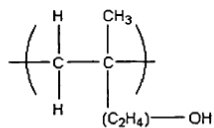
(III)



con

- 5 R³ igual o diferente y representado por un grupo monohidroxialquilo ramificado o no ramificado C₁ - C₅.
2. Copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la fórmula general (Ia) que representa la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter, x es representado por 2 y/o 3, preferiblemente 2.
3. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter está presente en una proporción relativa de 25 a 50 % molar, preferiblemente 30 a 45 % molar.
- 10 4. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la unidad estructural β de un derivado de ácido acrílico está presente en una proporción relativa de 35 a 60 % molar, preferiblemente 40 a 55 % molar.
5. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la unidad estructural γ de hidroxialquilacrilato está presente en una proporción relativa de 2 a 30 % molar, preferiblemente 6 a 23 % molar.
- 15 6. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la unidad estructural β de un derivado de ácido acrílico es representada por la fórmula general (IIb).
7. Copolímero según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la unidad estructural β de un derivado de ácido acrílico es representada por la fórmula general (IIb) y porque R² es representado por OH.
8. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en la unidad estructural γ de hidroxialquilacrilato, la cual está representada por la fórmula general (III), R³ es representado por -CH₂-CHOH-CH₃, -CHCH₃-CH₂-OH y/o -CH₂-CH₂-OH.
- 20 9. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 8, que exhibe un peso molecular promedio ponderado de 10.000 a 100.000.
10. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 9, el cual está presente en una solución acuosa que contiene 30 a 95 % en peso de agua y 5 a 70 % en peso de masa seca disuelta.
- 25 11. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 10, el cual aparte de la unidad estructural α de derivado de isoprenolpoliéter, de la unidad estructural β derivada de ácido acrílico y de la unidad estructural γ derivada de hidroxialquilacrilato exhibe aún por lo menos otra unidad estructural.
12. Copolímero según la reivindicación 11, que exhibe
- 30 iv) por lo menos 1 % molar de una unidad estructural α de isoprenol la cual se representa por la fórmula general (IVa)

(IVa)



13. Producción de un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 12 mediante polimerización en solución por radicales libres a 0 a 40 °C en presencia de un iniciador redox, donde se emplea como solvente agua.

5 14. Mezcla de material para la construcción que contiene copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 12 así como un agente ligante hidráulico y/o un agente ligante hidráulico latente.

15. Mezcla de material para la construcción según la reivindicación 14, **caracterizada porque** el agente ligante hidráulico está presente como cemento, cal, semihidrato, anhidrita o yeso, preferiblemente como cemento.

16. Mezcla de material para la construcción según la reivindicación 14, **caracterizada porque** el agente ligante hidráulico latente está presente como pavesa, piedra de trass o escoria de alto horno.