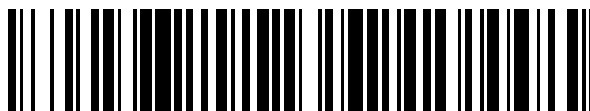


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 673**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/36** (2006.01)

**C04B 24/24** (2006.01)

**C08L 33/14** (2006.01)

**C08F 220/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2007 E 07819136 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2087019**

54 Título: **Copolímeros catiónicos modificados de modo hidrófobo**

30 Prioridad:

**27.10.2006 DE 102006050761**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.09.2013**

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH AND  
TECHNOLOGY GMBH (100.0%)  
DR.-ALBERT-FRANK-STRASSE 32  
83308 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:

**FRIEDRICH, STEFAN;  
EBERWEIN, MICHAEL;  
SCHINABECK, MICHAEL y  
HERTH, GREGOR**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 423 673 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 catiónicos modificados de modo hidrófobo

La presente invención hace referencia a un copolímero, a un proceso para su preparación, al uso del polímero, así como una mezcla polimérica y su uso.

5 En sistemas de materiales para la construcción que no presentan la propiedad de fluir, con frecuencia se emplean derivados no iónicos hidrosolubles de polisacáridos, principalmente derivados de celulosa y de almidón, como modificadores de reología y como agentes de retención de agua, con el objetivo de retrasar o de impedir la evaporación no deseada del agua que se requiere para la hidratación y la capacidad de procesamiento o su flujo hacia el sustrato. En capas de enlucido, morteros adhesivos, compuestos de relleno y rellenos de juntas, pero también en hormigón inyectado para la construcción de túneles así como en hormigón sumergido, la retención de agua se controla mediante tales aditivos. De esta manera, aditivos de este tipo también tienen una influencia decisiva sobre la consistencia (plasticidad), capacidad de alisamiento, segregación, pegajosidad, adherencia (al sustrato y a la herramienta), estabilidad o firmeza y resistencia frente al escurrimiento, así como resistencia a la tracción o a la compresión o contracción.

15 En la US-B-6,187,887 así como en la US-A-2004/024154 se describen polímeros de alto peso molecular que contienen grupos sulfato, los cuales muestran buenas propiedades de retención de agua. Éstos polímeros tienen en común que estos representan polielectrolitos con una carga aniónica neta.

Una propiedad importante de los aditivos en adhesivos para baldosas y capas de enlucidos también es, no obstante, el espesamiento en presencia de concentraciones de sal elevadas.

20 Los polímeros según la US-B-6,187,887 muestran en tales condiciones una caída drástica del espesamiento mientras que los aditivos de acuerdo con la US-A-2004/024154 son relativamente estables en presencia de concentraciones elevadas de sal.

25 En el caso de adhesivos para baldosas de alto rendimiento se busca, por ejemplo, establecer tiempos de fraguado particularmente cortos con el fin de garantizar una usabilidad temprana (aproximadamente cinco horas) de las baldosas colocadas incluso a temperaturas bajas (aproximadamente 5 °C). Esto se logra mediante dosificaciones extremadamente altas de sales las cuales actúan como acelerantes, por ejemplo formiato de calcio. En el caso de emplear altas cargas de sales de este tipo (principalmente son críticos los cationes divalentes), los polímeros de acuerdo con la US-A-2004/024154 pierden una gran parte de su efectividad.

30 En este sentido existe cierta necesidad de formular tales adhesivos de baldosas de alto rendimiento con derivados hidrosolubles, no iónicos, de polisacáridos, principalmente éteres de celulosa, en calidad de agentes de retención de agua. Esto significa, no obstante, una serie de desventajas para el usuario, lo cual debe atribuirse a que los éteres de celulosa tienen un bajo punto de floculación térmico, lo cual en última instancia provoca que la capacidad de retención de agua a temperaturas por encima de 30 °C se debilite drásticamente. Además, los éteres de celulosa tienden a tener una alta pegajosidad, principalmente en dosis altas, las cuales tienen que mitigarse de manera desventajosa adicionando otros componentes de formulación.

35 Además de los polímeros aniónicos descritos previamente, también pueden emplearse copolímeros catiónicos.

40 La US 5,601,725 describe copolímeros de cloruro de dialil dimetil amonio con acrilato o metacrilato de dimetil aminoetilo, modificados de manera hidrófoba, los cuales han sido cuaternizados con cloruro de bencilo o de cetilo. El grupo hidrófobo está contenido de esta manera en la unidad de monómero que lleva la carga catiónica. Éste también es el caso en los polímeros catiónicos hidrosolubles, modificados de modo hidrófobo, descritos en la US 5,292,793. Se trata de copolímeros de acrilamida con un monómero catiónico que se deriva de acrilato o de metacrilato de dimetil aminoetilo, el cual fue cuaternizado con un haluro de alquilo (C<sub>8</sub> a C<sub>20</sub>). En la US 5,071,934 se describe copolímeros modificados de modo hidrófobo que actúan como agentes del espesamiento para agua y soluciones de sal. Se trata de copolímeros de acrilamida con un monómero catiónico el cual se deriva de metacrilamida de dimetil aminopropilo, la cual se ha cuaternizado con un haluro de alquilo (C<sub>7</sub> a C<sub>23</sub>).

45 Todos los copolímeros catiónicos citados tienen en común que debido al grupo alquilo hidrófobo provocan un efecto de espesamiento en agua y en soluciones débilmente salinas aunque en sistemas de materiales para construcción con alta carga de sal no garantizan un espesamiento suficiente. De la misma manera, en sistemas de materiales para construcción, tanto en el caso de una carga de sal baja como también en una carga de sal alta, éstos muestran propiedades de retención de agua insuficientes.

Es conocido que los polielectrolitos catiónicos interactúan de manera intensa con surfactantes cargados opuestamente. De esta manera, en la US-A-2004/209780 se describen polisacáridos modificados catiónicamente y

5 surfactantes aniónicos como un aditivo para líquidos de fracturación. Así se aprovecha el efecto de que los polielectrolitos interactúen vigorosamente con surfactantes cargados opuestamente mediante fuerzas de atracción electrostáticas. Además, mediante los grupos hidrófobos enlazados de esa manera al polímero resultan efectos de espesamiento efectivos. Las interacciones se vuelven aún más complejas cuando el polielectrolito también dispone de grupos hidrófobos enlazados de modo covalente a la cadena principal.

No obstante, estos copolímeros catiónicos modificados de manera hidrófoba no muestran, incluso en combinación con surfactantes aniónicos en sistemas de materiales de construcción un espesamiento suficiente y presentan propiedades de retención de agua completamente insuficientes.

10 De esta manera, es objeto fundamental de la presente invención proporcionar copolímeros como agentes de retención de agua y modificadores de reología para sistemas acuosos de materiales de construcción que no presenten las desventajas mencionadas incluso en el caso de altas cargas de sal.

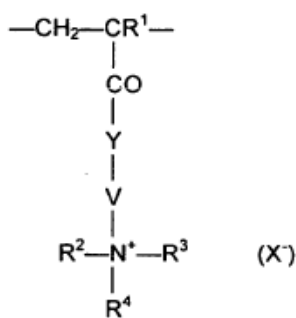
Este problema se resuelve mediante un copolímero que tiene

i) 5 a 60 % molar de una unidad estructural a),

ii) 20 a 80 % molar de una unidad estructural b) y

15 iii) 0,01 a 3 % molar de una unidad estructural c),

en cuyo caso la unidad estructural a) se representa mediante la siguiente fórmula general (I):



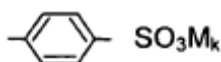
(I)

en el que

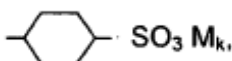
20  $R^1$  es igual o diferente (es decir  $R^1$  también puede variar dentro de un copolímero) y representa hidrógeno y/o un residuo metilo,

25  $R^2$  y  $R^3$  respectivamente son iguales o diferentes e independientemente entre sí, representan respectivamente hidrógeno, un residuo de hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de carbono (ramificado o no ramificado, preferiblemente un residuo de metilo, etilo), un residuo de hidrocarburo cicloalifáticos con 5 a 8 átomos de carbono (principalmente residuo de ciclohexilo) y/o un residuo de arilo con 6 a 14 átomos de carbono (principalmente residuo fenilo);

$R^4$  es igual o diferente y representa un sustituyente idéntico a  $R^2$  o  $R^3$ ,  $-(\text{CH}_2)_x\text{-SO}_3\text{M}_k$ ,



y/o



M es igual o diferente y representa un catión de metal mono- o divalente, catión amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y/o catión amonio cuaternario ( $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ )<sup>+</sup>,

k es igual o diferente y representa  $\frac{1}{2}$  y/o 1,

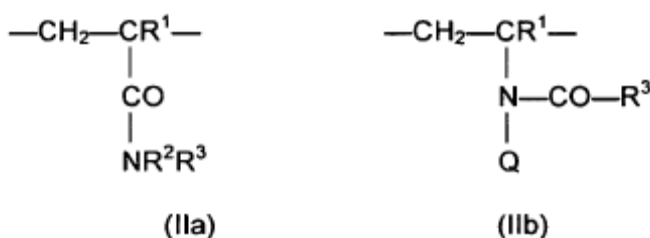
Y es igual o diferente y representa oxígeno, -NH y/o -NR<sup>2</sup>,

5 V es igual o diferente y representa  $-(\text{CH}_2)^x$ -, y/o

x es igual o diferente y representa un número entero desde 1 a 6 (preferiblemente 1 o 2),

X es igual o diferente y representa un átomo de halógeno (preferible Cl o Br), sulfato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> (preferible sulfato de metilo) y/o sulfonato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> (preferible sulfonato de metilo),

la unidad estructural b) se representa mediante las siguientes fórmulas generales (IIa) y/o (IIb):



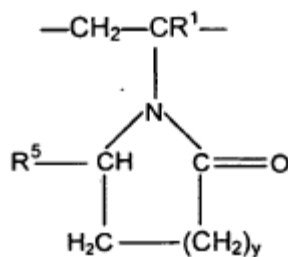
10

en el que

Q es igual o diferente y representa hidrógeno y/o -CHR<sub>2</sub>R<sub>5</sub>,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen respectivamente los significados mencionados previamente con la condición de que en el caso de que Q no sea igual a hidrógeno, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> en la fórmula general (IIb) pueden representar juntos un grupo metileno, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>- de tal modo que la fórmula general (IIb) se presenta de acuerdo con la siguiente estructura:

15



donde

R<sup>5</sup> es igual o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, un residuo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, un grupo de ácido carboxílico y/o un grupo carboxilato -COOM<sub>k</sub>, en cuyo caso y es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 4 (preferible 1 o 2), así como M y k tienen respectivamente los significados mencionados previamente,

20

la unidad estructural c) se representa mediante la fórmula general (III):



en el que

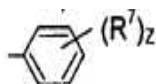
U es igual o diferente y representa -COO(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>6</sup>, y/o -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>6</sup>,

m es igual o diferente y representa un número entero entre 2 y 4 (preferible 1 o 2),

n es igual o diferente y representa un número entero entre 1 y 200 (preferible 1 a 20),

p es igual o diferente y representa un número entero entre 0 y 20 (preferible 1 a 5),

R<sup>6</sup> es igual o diferente y representa



5

(en caso de que z=3: preferiblemente (R<sup>7</sup>)<sub>z</sub> en el compuesto aromático en las posiciones para y orto),

R<sup>7</sup> es igual o diferente y representa hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> (no ramificado o ramificado, preferiblemente un grupo metilo o etilo), y/o un grupo arilalquilo con alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> (no ramificado o ramificado, preferiblemente metilo, etilo) así como un residuo arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> (preferiblemente un residuo estirilo),

10 z es igual o diferente y representa un número entero entre 1 y 3 (preferible 3) (z indica cuantos R<sup>7</sup> están enlazados al residuo fenilo) y

R<sup>1</sup> tiene el significado mencionado previamente.

15 Mediante estos copolímeros de acuerdo con la invención, también pueden lograrse mejoras considerables de la retención de agua en sistemas acuosos de materiales de construcción a base de aglutinantes hidráulicos, como cemento, cal, yeso, anhidrito, etcétera, incluso en el caso de altas cargas de sal. La modificación de reología, la capacidad de retención de agua, la pegajosidad y el perfil de procesamiento pueden ajustarse de manera óptima además según la composición de los copolímeros para la respectiva aplicación.

20 La buena hidrosolubilidad requerida para la aplicación del copolímero de la invención en aplicaciones acuosas de materiales de construcción se garantiza principalmente por la unidad estructural catiónica a). La unidad estructural neutral b) se necesita principalmente para la construcción de la cadena principal y para lograr las longitudes de cadena adecuadas, en cuyo caso se hace posible un espesamiento asociativo mediante las unidades estructurales hidrófobas c), el cual es ventajoso para las propiedades de producto pretendidas.

25 La unidad estructural a) se origina preferiblemente a partir de la polimerización de una o varias especies de monómeros cloruro de [2-(acrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [2-(acrililamino)-etil]-trimetilamonio, metosulfato de [2-(acrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de o metosulfato de [2-(metacrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililamino)-propil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililamino)-propil]-trimetilamonio, N-(3-sulfopropil)-N-metiacriloietil-N'-N-dimetil-amonio-betaína, N-(3-sulfopropil)-N-metiacrilamidopropil-N,Ndimetil-amonio-betaína y/o 1-(3-sulfopropil)-2-vinil-piridinio-betaína.

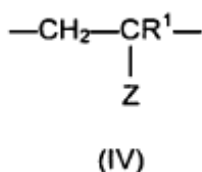
30 En teoría puede ser práctico reemplazar hasta aproximadamente 15% molar de las unidades estructurales a) por otras unidades estructurales catiónicas que se derivan de cloruro de N,N-dimetil-dialil-amonio y cloruro de N,N-dietil-dialil-amonio.

35 Por lo regular la unidad estructural b) se origina a partir de la polimerización de una o varias de las especies de monómeros acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N-metilolacrilamida, butilacrilamida N-terciaria etc. ejemplos de monómeros como base para la estructura (Ib) son N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama y/o ácido N-vinilpirrolidona-5-carboxílico.

40 La mayoría de las veces, la unidad estructural c) se origina a partir de la polimerización de una o varias especies de monómeros triestirilfenol-polietilenglicol-1100-metacrilato, triestirilfenol-polietilenglicol-1100-acrilato, éter de triestirilfenol-polietilenglicol-1100-monovinilo, éter de triestirilfenol-polietilenglicol-1100-viniloxi-butilo y/o éter de triestirilfenol-polietilenglicol-en bloque-propilenglicolalilo.

En una modalidad preferida de la invención, el copolímero contiene 15 a 50 % molar de las unidades estructurales a), 30 a 75 % molar de las unidades estructurales b) y 0,03 a 1 % molar de las unidades estructurales c).

Casi siempre el copolímero descrito previamente contiene además hasta 5 % molar, preferible 0,05 a 3 % molar de una unidad estructural d), que se representa por la fórmula general (IV):



en el que

Z es igual o diferente y representa  $-\text{COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{-R}^8$  y/o  $-(\text{CH}_2)_p\text{-O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{-R}^8$ ,

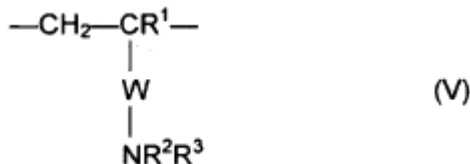
5  $\text{R}^8$  es igual o diferente y representa hidrógeno y/o alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$  (ramificado o no ramificado, preferiblemente metilo, etilo), así como

$\text{R}^1$ , m, n y p tienen respectivamente los significados mencionados previamente.

10 Por lo regular, la unidad estructural d) se origina de la polimerización de una o varias de las siguientes especies de monómeros alilpolietilenglicol-(350 a 2000), éter monovinílico de metilpolietilenglicol-(350 a 3000), éter viniloxi-butílico de polietilenglicol-(500 a 5000), polietilenglicol-en bloque-éter viniloxi-butílico de propilenglicol-(500 a 5000), metilpolietilenglicol-en bloque-éter de alílico de propilenglicol, metacrilato de metilpolietilenglicol-750, metacrilato de polietilenglicol-500, éter monovinílico de metilpolietilenglicol-2000 y/o metilpolietilenglicol-en bloque-éter alílico de propilenglicol.

Los copolímeros de acuerdo con la invención, que contienen la unidad estructural d) confieren al material de construcción una cremosidad mejorada una vez más lo cual es ventajoso para el operario de procesamiento.

15 Con frecuencia el copolímero de acuerdo con la intención contiene hasta 40 % molar, preferible 0,1 a 30 % molar, de una unidad estructural e), que se representa mediante la fórmula general (V):



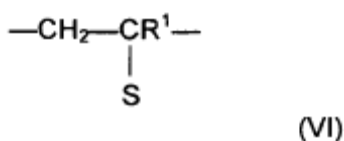
en el que

W es igual o diferente y representa  $-\text{CO-O}(\text{CH}_2)_x\text{-}$  y/o  $-\text{CO-NR}^2\text{-(CH}_2)_x\text{-}$ , así como

20  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y x tienen respectivamente los significados previamente mencionados. Normalmente la unidad estructural e) se origina a partir de la polimerización de una o varias especies de los siguientes monómeros [3-(metacriloilamino)-propil]-dimetilamina, [3-(acriloilamino)-propil]-dimetilamina, [2-(metacriloil-oxi)-etil]-dimetilamina, [2-(acriloil-oxi)-etil]-dimetilamina, [2-(metacriloil-oxi)-etil]-dietilamina y/o [2-(acriloil-oxi)-etil]-dietilamina.

Incorporando la unidad estructural e) se mejora la estabilidad de poros de aire de los copolímeros obtenidos.

25 Muchas veces el copolímero de acuerdo con la intención contiene hasta 20 % molar, preferible 0,1 a 10 % molar, de una unidad estructural f), que se representa mediante la fórmula general (VI):



en el que

S es igual o diferente y representa  $-\text{COO}M_k$ , y

M, k y R<sup>1</sup> tienen respectivamente los significados mencionados previamente.

Por lo regular, la unidad estructural f) se origina de la polimerización de una o varias de las siguientes especies de monómeros ácido acrílico, acrilato de sodio, ácido metacrílico y/o metacrilato de sodio.

5 Los copolímeros que contienen la unidad estructural f) presentan ventajas en sistemas de materiales de construcción en los cuales se necesitan tiempo de mezclado particularmente bajos.

La cantidad de los elementos estructurales que se repiten en el copolímero de la invención no está restringido y depende fuertemente del campo de aplicación respectivo. Sin embargo, ha demostrado ser ventajoso ajustar la cantidad de las unidades estructurales de tal modo que los copolímeros tengan un peso molecular promedio en número de 50.000 a 20.000.000.

10 El copolímero de la invención puede obtener una estructura ligeramente ramificada y/o ligeramente reticulada al incorporar pequeñas cantidades de agente de reticulación. Ejemplos de tales componentes de reticulación son trietilamina, cloruro de trietilmetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, N,N'-metilbisacrilamida, bismetacrilato de trietilenglicol, bisacrilato de trietilenglicol, bismetacrilato de polietilenglicol (400) y bisacrilato de polietilenglicol (400).  
 15 Éstos compuestos deben emplearse sólo en tales cantidades que se obtengan los copolímeros que aún son hidrosolubles. En general, la concentración rara vez se va encontrar por encima de 0,1 % molar respecto de las sumas de las unidades estructurales a) a f). Sin embargo, un especialista puede determinar la cantidad empleable máxima del componente de reticulación.

20 La preparación de los copolímeros según la invención se efectúa de una manera conocida per se ligando los monómeros que forman las unidades estructurales a) a f), (d) a f) respectivamente opcionales) mediante polimerización por radicales libres. Puesto que los productos de la invención son copolímeros hidrosolubles, la polimerización se prefiere en fase acuosa, en emulsión inversa o en suspensión inversa. De manera conveniente, la preparación se efectúa mediante polimerización en gel en fase acuosa.

25 En el caso de la polimerización preferida, es ventajoso si se polimeriza a temperaturas bajas de reacción y con un sistema iniciador adecuado. Combinando dos sistemas iniciadores (iniciadores azoicos y sistema redox), que se inician primero de modo fotoquímico a bajas temperaturas y a continuación térmicamente debido a la exotermia de la polimerización, puede lograrse una conversión de  $\geq 99$  %. Pueden usarse también otros productos auxiliares como reguladores de peso molecular, un ejemplo ácido tioglicólico, mercaptoetanol, ácido fórmico e hipofosfito de sodio. La polimerización en que se efectúa preferentemente - 5 a 50 °C, en cuyo caso la concentración de la solución acuosa se ajusta preferiblemente 25 a 70 % en peso. Para realizar la polimerización se mezclan convenientemente  
 30 los monómeros usar de acuerdo con la intención en solución acuosa con amortiguadores de pH, reticuladores de peso molecular y otros productos auxiliares de polimerización. Después de ajustar el valor de pH de la polimerización, el cual se encuentra preferiblemente entre 4 y 9, se efectúa un lavado de la mezcla con gas protector tal como el helio o nitrógeno y a continuación el calentamiento o el enfriamiento a la temperatura correspondiente de polimerización. Si se procede en forma de una polimerización en el cine agitación, entonces se polimeriza en  
 35 grosores preferidos de capa de 2 a 20 cm, principalmente 8 a 10 cm en condiciones de reacción adiabáticas. La polimerización se inicia adicionando el iniciador de polimerización e irradiando con luz UV a bajas temperaturas (entre - 5 y 10 °C). Después de la conversión total de los monómeros, el polímero se tritura empleando un agente de separación (por ejemplo Sitren® 595 de Goldschmidt GmbH), con el fin de acelerar el secado mediante una superficie más grande. Mediante las condiciones de reacción y de secado, tan suaves como sea posible, pueden  
 40 impedirse reacciones secundarias de reticulación, de tal manera que se obtienen polímeros que tienen una baja fracción de gel.

Las cantidades de empleo preferidas de los copolímeros de la invención se encuentra, dependiendo del tipo de uso, entre 0,005 y 5 % en peso respecto del peso seco el sistema de material de construcción.

45 Para aplicaciones de mortero seco (por ejemplo, adhesivos de baldosas), los copolímeros secos según de acuerdo con la invención en forma de polvos. En tal caso, la distribución de tamaños de las partículas debe elegirse, en cuanto sea posible, adaptando los parámetros de tal manera que el diámetro de partículas promedio sea menor a 100  $\mu\text{m}$  (determinación de conformidad con DIN 66162) y la fracción de partículas con un diámetro de partículas mayor a 200  $\mu\text{m}$  sea menor a 2 % en peso (determinación de conformidad con DIN 66162). Se prefiere en aquellos  
 50 polvos cuyo diámetro promedio de partículas es menor a 60  $\mu\text{m}$  fracción de partículas con un diámetro mayor a 120  $\mu\text{m}$  sea menor a 2 % en peso. Particularmente se prefieren aquellos polvos cuyo diámetro promedio de partículas es menor a 50  $\mu\text{m}$  y la fracción de partículas con un diámetro mayor a 100  $\mu\text{m}$  sea menor a 2 % en peso.

El copolímero de la invención se usa como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción que contiene un aglutinante hidráulico, en particular cemento, cal, yeso o anhidrito.

Los aglutinantes hidráulicos se presentan preferiblemente como una composición de mortero seco, principalmente como adhesivo para baldosas o enlucidos de yeso.

Un mejoramiento adicional de dichas propiedades puede lograrse si el copolímero de la invención se emplea en mezcla junto con un surfactante.

5 Por lo tanto, la invención proporciona una mezcla polimérica que contiene

α) el copolímero de la invención y

β) un surfactante aniónico que se representa por las fórmulas generales

(VII) J-K

o

10 (VIII) T-B-K,

en cuyo caso J y T representan respectivamente la parte hidrófoba del surfactante, K es un grupo funcional aniónico, T representa una parte hidrófoba del surfactante y B es un grupo espaciador, en cuyo caso

J representa un residuo de hidrocarburo alifático con 8 a 30 átomos de carbono (ramificado o no ramificado, preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono), un residuo de hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono (principalmente ciclohexilo) o un residuo arilo con 6 a 14 átomos de carbono (principalmente fenilo),

K representa  $-\text{SO}_3\text{M}_k$ ,  $-\text{OSO}_3\text{M}_k$ ,  $-\text{COOM}_k$ , o  $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{OM}_k$ ,

M y k tienen respectivamente el significado previamente mencionado,

T representa un residuo de hidrocarburo alifático con 8 a 30 átomos de carbono (ramificado o no ramificado, preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono), un residuo de hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de carbono (principalmente ciclohexilo), un residuo arilo con 6 a 14 átomos de carbono (principalmente fenilo) o  $\text{R}^6$ ,

B representa  $-\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-$ , y

K,  $\text{R}^6$ , m y n tienen respectivamente los significados previamente mencionados.

La mezcla polimérica tiene preferiblemente 80 a 99% en peso del copolímero de la invención y 1 a 20% en peso del surfactante aniónico previamente descrito.

25 El surfactante aniónico de acuerdo con la fórmula general (VII) se presenta normalmente como sulfonato de alquilo, sulfonato de arilo, sulfonato de alfa olefina, fosfato de alquilo o en forma de sal de ácido graso y el surfactante aniónico de la fórmula general (VIII) se presenta casi siempre como éter sulfato de alquilo.

También pueden emplearse mezclas de las clases de compuestos listados de los surfactantes aniónicos.

30 La mezcla polimérica de acuerdo con la invención tiene prácticamente el mismo perfil de aplicación que el copolímero de la invención y se emplea preferiblemente como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos.

Los copolímeros y las mezclas poliméricas de acuerdo con la invención pueden emplearse respectivamente incluso en combinación con derivados no iónicos de polisacáridos tales como metilcelulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), así como goma welano y/o goma diutano.

Los siguientes ejemplos deberán explicar la invención con mayor detalle.

Copolímero 1 (polimerización en gel)

40 En un matraz de 2 L con tres cuellos con agitador y un termómetro se cargaron 296 g de agua. A continuación se adicionaron sucesivamente 319 g (0,92 mol, 26,8 % molar) de cloruro de [3-(acrililamino)-propil]-trimetilamonio (solución en agua al 60% en peso) (I), 355 g (2,5 mol, 73 % molar) de acrilamida (solución en agua al 50% en peso)



(II) y 19 g (0,0068 mol, 0,2 % molar) de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (solución en agua al 60% en peso) (III). Como reguladores de peso molecular se adicionaron 50 ppm de ácido fórmico. La solución se ajustó a pH = 7 con lejía de hidróxido de sodio al 20%, se volvió inerte lavando por 30 minutos con nitrógeno y se enfrió aproximadamente a 5° C. la solución se transfirió a un recipiente plástico con las medidas (a\*l\*a) 15 cm \*10cm \*20 cm y a continuación se adicionaron sucesivamente 150 mg de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropan)-etildihidrocloruro, 1,0 g de solución de Rongalit C al 1% y 10 g de solución de hidroperóxido de ter.-butilo al 0,1%. La polimerización inició irradiando con luz UV (dos tubos Philips; Cleo Performance de 40 W). Después de aproximadamente dos horas se sacó el gel rígido del recipiente plástico y se cortó con unas tijeras en un dado de aproximadamente 5 cm\* 5 cm\* 5 cm. Antes de triturar los dados de gel por medio de un desmenuzador convencional, se recubrieron con el agente de separación Sitren 595 (emulsión de polidimetilsiloxano; Firma Goldschmidt). El agente de separación es una emulsión de polidimetilsiloxano, que fue diluida con agua 1 : 20.

El granulado de gel obtenido a partir del copolímero 1 se dividió uniformemente sobre una rejilla de secado y se secó en un horno de secado con circulación aproximadamente 90-120 °C al vacío hasta peso constante.

Se obtuvieron aproximadamente 375 g de un granulado duro, de color blanco, que se transfirió a un estado pulverulento con ayuda de un molino centrífugo. El diámetro promedio de partículas del polvo polimérico del copolímero fue de 40 µm y la fracción de partículas con un diámetro de partículas mayor a 100 µm fue menor a 1 % en peso.

#### Copolímero 2

De manera correspondiente al copolímero 1 se preparó el copolímero 2 a partir de 48% molar de cloruro de [3-(acriloilamino)-propil]-trimetilamonio (I), 51,4 % molar de acrilamida (II), 0,3 % molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (III) y 0,3 % molar de éter viniloxi-butílico de polietilenglicol-(2000) (IV). Incapacidad de regulador de peso molecular se adicionaron 80 ppm de ácido fórmico.

#### Copolímero 3

De manera correspondiente al copolímero 1 se preparó el copolímero 3 a partir de 38 % molar de cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio (I), 61 % molar de acrilamida (II), 0,3 % molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (III) y 0,7 % molar de éter monovinílico de metilpolietilenglicol-(3000) (IV). Como regulador de peso molecular se adicionaron 200 ppm de ácido fórmico.

#### Copolímero 4

De manera correspondiente al copolímero 1 se preparó el copolímero 4 a partir de 26 % molar cloruro de [2-(metacriloiloxi)-etil]-trimetilamonio (I), 65 % molar de acrilamida (II), 0,2 % molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (III) y 8,8 % molar de [2-(metacriloil-oxi)-etil]-dietilamina (V). Como regulador de peso molecular se adicionaron 80 ppm de ácido fórmico.

#### Copolímero 5

De manera correspondiente al copolímero 1 se preparó el copolímero 5 a partir de 16 % molar de cloruro de [3-(acriloilamino)-propil]-trimetilamonio (I), 56,8 % molar de acrilamida (II), 0,2 % molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (III) y 27 % molar de [3-(acriloilamino)-propil]-dimetilamina (V). Como regulador de peso molecular se adicionaron 40 ppm de ácido fórmico.

#### Copolímero 6

De manera correspondiente al copolímero 1 se preparó el copolímero 6 a partir de 27 % molar de cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio (I), 55,6 % molar de acrilamida (II), 0,2 % molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (III), 0,2 % molar de polietilenglicol-en bloque-éter viniloxi-butílico de propilenglicol-(1100) (IV) y 17 % molar de [3-(metacriloilamino)-propil]-dimetilamina (V). Como regulador de peso molecular se adicionaron 40 ppm de ácido fórmico.

#### Copolímero 7

De manera correspondiente al copolímero 1 se preparó el copolímero 7 a partir de 45,4 % molar de cloruro de [3-(acriloilamino)-propil]-trimetilamonio (I), 48 % molar de acrilamida (II), 0,3 % molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (III), 0,3 % molar de polietilenglicol-en bloque-éter viniloxi- butílico de propilenglicol-(3000) (IV) y 6 % molar de ácido acrílico (VI). Como regulador de peso molecular se adicionaron 70 ppm de ácido fórmico.

Copolímero 8

De manera correspondiente al copolímero 1 se preparó el copolímero 8 a partir de 28 % molar de cloruro de [2-(metacrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio (I), 46,7 % molar de N,N-dimetilacrilamida (II), 0,3 % molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (III), 21 % molar de [3-(acrilolamino)-propil]-dimetilamina (V) y 4 % molar de ácido acrílico (VI). Como regulador de peso molecular se adicionaron 30 ppm de ácido fórmico.

Copolímero 9

De manera correspondiente al copolímero 1 se preparó el copolímero 9 a partir de 25 % molar de cloruro de [2-(metacrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio (I), 57 % molar de acrilamida (II), 0,2 % molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 (III), 0,2 % molar de polietilenglicol-en bloque-propilenglicol-(2000)-éter viniloxi-butílico (IV), 12 % molar de [3-(acrilolamino)-propil]-dimetilamina (V) y 5,6 % molar de ácido acrílico (VI). Como regulador de peso molecular se adicionaron 30 ppm de ácido fórmico.

Mezcla polimérica 1

Compuesta de 95 % en peso de copolímero 3 y 5 % en peso de sulfonato de alfa olefina de C<sub>14</sub>/C<sub>16</sub> sal sódica (VII) (Hostapur OSB de la empresa SE Tylose GmbH & Co. KG).

15 Mezcla polimérica 2

Compuesta de 85 % en peso de copolímero 9 y 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (VII) (producto comercial de la empresa F.B. Silbermann GmbH & Co. KG).

**Polímero comparativo 1 /Ejemplo comparativo 1**

De acuerdo con US 5,292,793 se preparó el polímero comparativo 2 a partir de 20 % molar de bromuro de [2-(metacrililoiloxi)-etil]-dimetil-cetilamonio y 80 % molar de acrilamida.

**Polímero comparativo 2 /Ejemplo comparativo 2**

De acuerdo con US-A-2004/024154 se preparó el polímero comparativo 3 a partir de 47,1 % molar de ácido 2-acrilamido-2-sulfónico, 49,1 % molar de acrilamida, 0,7 % molar de metacrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100 y 3,1 % molar de cloruro de 2-(metacrilamido)-propil]-trimetilamonio.

25 **Ejemplos de aplicación**

La evaluación de aplicación industrial de los polímeros y mezclas poliméricas de acuerdo con la invención se efectuó por medio de mezclas de prueba del área de morteros adhesivos para baldosas y enlucidos de yeso estables

- Mortero adhesivo para baldosas:

30 Para este propósito, la prueba se efectuó bajo condiciones próximas a la práctica con el uso de una mezcla seca que fue formulada lista para su uso y con la cual fueron mezclados los copolímeros de la invención o los polímeros comparativos en forma sólida. Después el mezclado en seco se adicionó una determinada cantidad de agua y se agitó intensamente por medio de una máquina taladradora con un mezclador G3 (duración 2 15 segundos). Después de un tiempo de curado de 5 minutos, el mortero adhesivo para baldosas se sometió a una primera prueba visual.

Determinación del grado de fluidez

35 La determinación del grado de programación se efectuó después del tiempo de curado y una segunda vez 30 minutos después de agitar (después de agitar brevemente con la mano) de acuerdo con DIN 18555, parte 2.

Determinación de la retención de agua

La retención de agua se determinó aproximadamente 15 minutos después de agitar, de acuerdo con DIN 18555, parte 7.

40 Determinación de la pegajosidad /facilidad de movimiento

La determinación de la pegajosidad o de la facilidad de movimiento de la mezcla de prueba se efectúa por parte de un especialista cualificado.

Determinación del escurrimiento

5 El escurrimiento se determinó aproximadamente tres minutos después de agitar, de acuerdo con DIN EN 1308. El trayecto del escurrimiento se indica en mm.

Determinación del tiempo de elaboración

El tiempo de elaboración se determinó por evaluación visual al mezclar con un mezclador de Rilem (etapa I) por parte de un especialista usando un cronómetro.

Determinación de la humectación de las baldosas

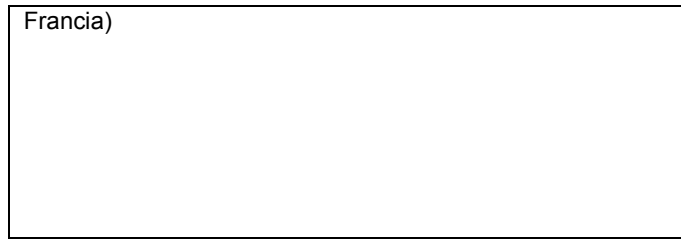
10 La formulación de adhesivos para baldosas se aplicó a una placa de hormigón de conformidad con EN 1323 y después de 10 minutos se colocó una baldosa (5 x 5 cm) la cual fue cargada durante 30 segundos con un peso de 2 kg. Después de otros 60 minutos se retiró la baldosa y se determinó en qué porcentaje aún estaba adherido el adhesivo a la parte posterior de la baldosa.

**[0070]** La composición del mortero adhesivo para baldosas puede tomarse de la tabla 1.

15

**Tabla 1**

Composición de la mezcla de ensayo (en % en peso)	
Componente	Cantidad (% en peso)
Cemento <sup>1)</sup>	37,50
Arena de cuarzo (0,05 -0,4 mm)	49,50
Harina de piedra caliza <sup>2)</sup>	5,50
Polvo de dispersión <sup>3)</sup>	3,50
Fibras de celulosa <sup>4)</sup>	0,50
Formiato de calcio	2,80
Copolímeros / Ejemplos comparativos	0,50
Éter de almidón <sup>5)</sup>	0,15
Poliacrilamida <sup>6)</sup>	0,05
<sup>1)</sup> CEM II 42,5 R <sup>2)</sup> Omyacarb 130 AL (Omya, Oftringen, Suiza) <sup>3)</sup> Vinnapas RE 530 Z (Wacker Chemie AG, Munich) <sup>4)</sup> Arbocel ZZC 500 (J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co., Rosenberg) <sup>5)</sup> Eloset 5400 (Elotex, Sempach, Suiza) <sup>6)</sup> Floset 130 U DP (SNF Floerger, Andrézieux Cedex,	



El mortero adhesivo para baldosas se formula de manera similar a un mortero adhesivo para baldosas C2FTE (de conformidad con DIN EN 12004) con 2,80 % en peso de formiato de calcio en calidad de acelerante.

5 Los resultados de prueba obtenidos con los copolímeros y las mezclas poliméricas de la invención se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

Propiedades de procesamiento de un mortero adhesivo para baldosas de cerámica el cual fue modificado con mezclas de acuerdo con la invención y mezclas correspondientes según los ejemplos comparativos.									
Aditivo	Grado de fluidez (cm)	Grado de fluidez 30 min (cm)	Retención de agua (%)	Tiempo de agitación (s)	Humedeción (%)	Pegajosidad	Escurecimiento (mm)	Estabilidad de poros de aire	
Copolímero 1	18,2	17,2	98,8	15	81	media	2	media	
Copolímero 2	17,2	16,8	98,7	19	82	baja	3	buena	
Copolímero 3	17,6	17,3	98,4	17	82	baja	5	buena	
Copolímero 4	18,2	17,7	98,8	16	80	baja	2	muy buena	
Copolímero 5	18,8	17,7	98,2	10	89	baja	4	muy buena	
Copolímero 6	18,0	17,8	98,7	15	85	baja	6	muy buena	
Copolímero 7	17,2	16,6	98,9	14	90	muy baja	2	buena	
Copolímero 8	17,0	16,5	98,5	13	80	muy baja	2	muy buena	
Copolímero 9	17,5	16,8	98,5	13	80	muy baja	2	muy buena	
Mezcla polimérica 1	17,9	17,8	98,9	14	86	muy baja	0	muy buena	
Mezcla polimérica 2	17,6	17,7	99,0	11	88	muy baja	0	muy buena	
Ejemplo comparativo 1	19,4	18,4	96,0	8	78	media	> 20	alta	
Ejemplo comparativo 2	17,5	16,9	97,2	10	80	media	2	muy buena	
Éter de celulosa MHPC 30000 <sup>1)</sup>	16,2	16,2	98,6	6	70	muy alta	8	buena	

<sup>1)</sup> Mecellose PMC 30 U(S) de Samsung Fine Chemicals. Seúl, Corea del Sur cantidad de agua : 330 g mortero adhesivo: 1.000 g

Los resultados del ensayo en la tabla 2 muestra que los copolímeros de la invención tienen valores de retención de agua, ostensiblemente mejores, la pegajosidad es más bajas y una viscosidad ostensiblemente reducida al procesar en el mortero adhesivo para baldosas que aquellas de acuerdo con los ejemplos comparativos 1 y 2. Estos últimos muestran, a una alta concentración de iones de calcio solubles, una caída considerable en la retención de agua. Los copolímeros de la invención, por lo contrario, también muestran, a un alto contenido de calcio, una retención de agua particularmente buena. El éster de celulosa ensayado como comparación confiere al mortero de adhesivo de baldosas, a altas cargas de calcio, una buena retención de agua aunque acompañada de una poco deseable alta pegajosidad que es desventajosa para el operario de procesamiento.

La humectación de las baldosas con los copolímeros de la invención tiende a ser mejor que con los polímeros comparativos 1 y 2. Son notables las diferencias de los copolímeros de la invención respecto a sus prestaciones de facilidad de movimiento y pegajosidad al procesar el mortero adhesivo de baldosas. Ante todo, los copolímeros 7, 8 y 9 muestran una pegajosidad muy destacadamente baja y una facilidad de movimiento asociada a esta al trabajar el mortero adhesivo para baldosas. La alta capacidad de trabajo, agradable y sencilla, conduce a una ostensible reducción en la fuerza necesaria para distribuir el mortero adhesivo de baldosas y a una simplificación de los pasos individuales. Las especies según los ejemplos comparativos 1 y 2 muestran, en comparación con el éster de celulosa, una pegajosidad ostensiblemente más baja y una facilidad de movimiento mejorada, aunque son inferiores a los copolímeros de la invención.

Al evaluar el escurrimiento de conformidad con DIN EN 1308, todos los copolímeros de la invención y el polímero comparativo 2 se encuentran a un nivel similarmente alto. Sin embargo, las mezclas poliméricas muestran la mejor estabilidad con las cuales pueden impedirse completamente el escurrimiento. En tal caso el mortero adhesivo de baldosas con las mezclas poliméricas también muestra una facilidad de movimiento particularmente buena, baja pegajosidad y excelente capacidad de retención de agua.

Todos los copolímeros de la invención muestran un alto nivel respecto de la estabilidad de poros de aire. En tal caso los copolímeros 4, 5, 6, 8 y 9 que contienen respectivamente la unidad estructural e) se caracterizan por una estabilidad de poros de aire particularmente buena.

- Enlucido de yeso para aplicación manual

Para este propósito, la prueba se efectuó en condiciones cercanas a la práctica real empleando una mezcla seca, formulada lista para su uso, a la cual se añadieron en mezcla los copolímeros de la invención o los productos comparativos en forma sólida. Después de la homogeneización en seco se adicionó la mezcla de prueba a una cantidad de agua definida durante 15 segundos, se revolvió cuidadosamente con una paleta y a continuación siguió revolviéndose de manera intensa con un mezclador de Rilem (etapa I) (duración 60 segundos). Después de esto se dejó curar la mezcla por tres minutos y se revolvió nuevamente por 15 segundos en las condiciones de arriba.

Determinación del tiempo de elaboración

El tiempo elaboración al mezclar con un mezclador de Rilem (etapa I) fue determinado de manera subjetiva por un especialista con cronómetro mediante evaluación visual.

Determinación de la retención de agua

La retención de agua se determinó después del tiempo de curado de conformidad con DIN 18555, parte 7.

Determinación de la estabilidad de poros de aire

La estabilidad de poros de aire se determinó cualitativamente mediante evaluación visual.

Determinación de la pegajosidad/facilidad de movimiento

La determinación de la pegajosidad o de la facilidad de movimiento de la mezcla de ensayo fue efectuada por un especialista calificado.

Determinación de la estabilidad

La determinación de la estabilidad de una capa de enlucido de 20 mm de espesor después del tiempo de curado fue efectuada por un especialista calificado.

## Determinación de la presencia de grumos

La determinación de la presencia de grumos fue efectuada después del tiempo de curado mediante evaluación visual y manual por parte de un especialista calificado.

La composición del enlucido de yeso se desprende de la tabla 3.

5

Tabla 3:

Composición de la mezcla de ensayo (en % en peso)	
Componente	Cantidad (% en peso)
Sulfato de calcio beta-semihidrato	45,0
Cal apagada	5,20
Harina de piedra caliza (<0,1 mm)	1,1
Arena de piedra caliza (0,1-1 mm)	47,2
Perlita (0 -1 mm)	1,1
Copolímeros / Ejemplos comparativos	0,3
Formador de poros de aire <sup>1)</sup>	0,03
Ácido fórmico (retardante)	0,07
1) Genapol PF 80 p (Clariant GmbH, Frankfort del Meno)	

Tabla 4

Propiedades de procesamiento de un enlucido de yeso para aplicación manual el cual ha sido modificado con mezclas de acuerdo con la invención y mezclas comparativas correspondientes.							
Aditivo	Cuenta de grumos	Retención de agua (%)	Tiempo de agitación (s)	Pegajosidad	Estabilidad	Estabilidad de poros de aire	
Copolímero 1	baja	98,3	20	media	alta	buena	
Copolímero 2	baja	98,2	24	baja	alta-media	buena	
Copolímero 3	baja	97,4	21	muy baja	media	buena	
Copolímero 4	baja	98,3	21	baja	alta	muy buena	
Copolímero 5	baja	97,6	15	baja	alta-media	muy buena	
Copolímero 6	baja	98,2	20	baja	media	muy buena	
Copolímero 7	muy baja	98,3	17	muy baja	alta	buena	
Copolímero 8	baja	98,0	18	muy baja	alta	muy buena	
Copolímero 9	muy baja	98,0	18	muy baja	alta	muy buena	
Mezcla polimérica 1	muy baja	98,4	19	muy baja	muy alta	muy buena	
Mezcla polimérica 2	muy baja	98,6	16	muy baja	muy alta	muy buena	
Ejemplo comparativo 1	media	96,1	12	media	baja	media	
Ejemplo comparativo 2	baja	97,7	13	media-baja	alta-media	muy buena	
Cantidad de agua: 540 g Mortero seco: 1.000 g							



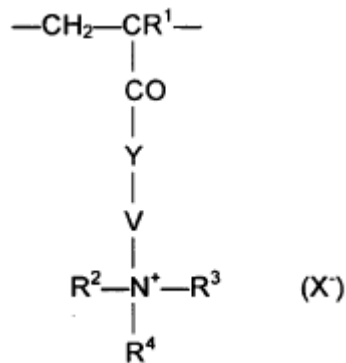
Los resultados de ensayos en la tabla 4 muestran que los copolímeros de la invención alcanzaron una mejora sustancial en comparación con las especies según los ejemplos comparativos 1 y 2, principalmente en el criterio de valoración pegajosidad y facilidad de movimiento. Además, los copolímeros de la invención desarrollan una buena estabilidad. Es posible aplicar capas de enlucido extremadamente gruesas, procesarlas con movimientos fáciles, sin que la mezcla de enlucido se desprenda de las paredes. Esta ventaja es ostensible ante todo con las mezclas poliméricas 1 y 2. Las propiedades de retención de agua de los copolímeros de la invención también se encuentran por encima de aquellas de las especies según los ejemplos comparativos 1 y 2. La capacidad de procesamiento agradable y sencilla conduce a una reducción ostensible de la fuerza necesaria para sacar y distribuir el enlucido de yeso recién hecho y a una simplificación de los pasos individuales. Todos los copolímeros muestran de manera consistente un nivel alto en relación con la estabilidad de los poros de aire. A su vez, los copolímeros 4, 5, 6, 8 y 9, los cuales hacen posible una estabilidad particularmente buena de los poros de aire y una capacidad de distribución de la mezcla de enlucido mejorada, se destacan particularmente.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero que comprende

- i) 5 a 60 % molar de una unidad estructural a),
- ii) 20 a 80 % molar de una unidad estructural b) y
- 5 iii) 0,01 a 3 % molar de una unidad estructural c),

en cuyo caso la unidad estructural a) se representa por medio de la siguiente fórmula general (I):

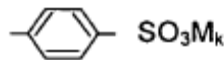


en el que

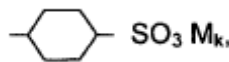
R<sup>1</sup> es igual o diferente y representa hidrógeno y/o un residuo metilo,

- 10 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son respectivamente iguales o diferentes e independientemente entre sí representan respectivamente hidrógeno, un residuo de hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de C, un residuo de hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C y/o un residuo arilo con 6 a 14 átomos de C, ,

R<sup>4</sup> es igual o diferente y representa un sustituyente idéntico a R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-SO<sub>3</sub>M<sub>k</sub>,



- 15 y/o

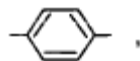


M es igual o diferente y representa un catión metálico mono- o divalente, catión amonio y/o catión amonio cuaternario (NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sup>+</sup>,

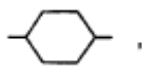
k es igual o diferente y representa ½ y/o 1,

- 20 Y es igual o diferente y representa hidrógeno, -NH y/o -NR<sup>2</sup>,

V es igual o diferente y representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-,



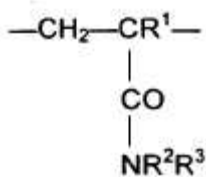
y/o



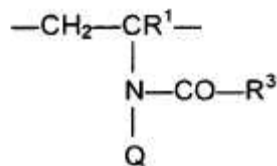
x es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 6,

X es igual o diferente y representa un átomo de halógeno, sulfato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y/o sulfonato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

5 la unidad estructural b) se representa por medio de las siguientes fórmulas generales (IIa) y/o (IIb):



(IIa)



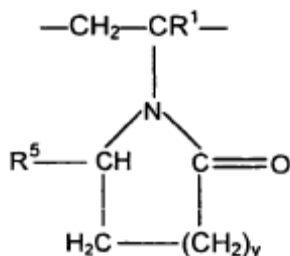
(IIb)

en el que

Q es igual o diferente y representa hidrógeno y/o -CHR<sup>2</sup>R<sup>5</sup>,

10 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen respectivamente los significados mencionados previamente, con la condición de que en el caso de que Q no sea igual a hidrógeno,

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> en la fórmula general (IIb) pueden representar juntos un grupo -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-, metileno, de tal modo que la fórmula general (IIb) se presenta de acuerdo con la siguiente estructura:



donde

15 R<sup>5</sup> es igual o diferente y representa un átomo de hidrógeno, un residuo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, un grupo de ácido carboxílico y/o un grupo carboxilato -COOM<sub>k</sub>, en cuyo caso y es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 4, así como M y k tienen respectivamente los significados mencionados previamente,

la unidad estructural c) se representa mediante la fórmula general (III):



20 en el que

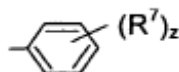
U es igual o diferente y representa -COO(C<sub>n</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>6</sup> y/o -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>6</sup>,

m es igual o diferente y representa un número entero entre 2 y 4,

n es igual o diferente y representa un número entero entre 1 y 200,

p es igual o diferente y representa un número entero entre 0 y 20,

R<sup>6</sup> es igual o diferente y representa



- 5 R<sup>7</sup> es igual o diferente y representa hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, y/o un grupo arilalquilo con alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y residuo arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>,

z es igual o diferente y representa un número entero entre 1 y 3 y

R<sup>1</sup> tiene el significado mencionado previamente.

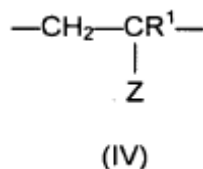
- 10 **2.** Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la unidad estructural a) se origina de la polimerización de una o varias de las especies de monómeros: cloruro de [2-(acrilóiloxi)-etil]-trimetil-amonio, cloruro de [2-(acrilóilamino)-etil]-trimetil-amonio, metosulfato de [2-(acrilóiloxi)-etil]-trimetil-amonio, cloruro o metosulfato de [2-(metacrilóiloxi)-etil]-trimetilamónio, cloruro de [3-(acrilóilamino)-propil]-trimetilamónio, cloruro de [3-(metacrilóilamino)-propil]-trimetilamónio, N-(3-sulfopropil)-N-metiácriloxietil-N'-N-dimetil-amónio-betáina, N-(3-sulfopropil)-N-metiácrilamidopropil-N,N-dimetil-amónio-betáina y/o 1-(3-sulfopropil)-2-vinil-piridinium-betáina.

- 15 **3.** Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la unidad estructural b) se origina de la polimerización de una o de varias especies de monómeros acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-ter.-butilacrilamida, etc. Ejemplos de monómeros como base para la estructura (IIb) son N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama y/o ácido N-vinilpirrolidon-5-carboxílico.

- 20 **4.** Copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la unidad estructural c) se origina de la polimerización de una o varias de las especies de monómeros: metacrilato de triestirilfenol-poliétilenglicol-1100, acrilato de triestirilfenol-poliétilenglicol-1100, éter monovinílico de triestirilfenol-poliétilenglicol-1100, éter viniloxi-butílico de triestirilfenol-poliétilenglicol-1100 y/o triestirilfenol-poliétilenglicol-en bloque-éter alílico de propilenglicol.

- 25 **5.** Copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** contiene 15 a 50 % molar de la unidad estructural a), 30 a 75 % molar de la unidad estructural b) y 0,03 a 1 % molar de la unidad estructural c).

**6.** Copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que contiene hasta 5 % molar, preferiblemente 0,05 a 3 % molar de una unidad estructural d), que se representa mediante la fórmula general (IV):



30

en el que

Z es igual o diferente y representa -COO(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>8</sup> y/o -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>8</sup>,

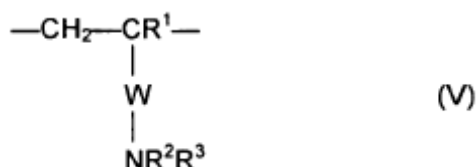
R<sup>8</sup> es igual o diferente y representa H y/o alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, así como

R<sup>1</sup>, m, n y p tienen respectivamente los significados previamente mencionados.

- 35 **7.** Copolímero de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** la unidad estructural d) se genera de la polimerización de una o varias de las siguientes especies de monómeros: alilpolietilenglicol-(350 a 2000), éter monovinílico de metilpolietilenglicol-(350 a 3000), éter viniloxi-butílico de polietilenglicol-(500 a 5000), polietilenglicol-en bloque-éter viniloxi-butílico de propilenglicol-(500 a 5000), metilpolietilenglicol-en bloque-éter alílico de

propilenglicol, metacrilato de metilpolietilenglicol-750, metacrilato de polietilenglicol-500, éter monovinílico de metilpolietilenglicol-2000 y/o metilpolietilenglicol-en bloque-éter alílico de propilenglicol.

8. Copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que contiene hasta 40 % molar, preferiblemente 0,1 a 30 % molar, de una unidad estructural e), que se representa mediante la fórmula general (V):



5

en el que

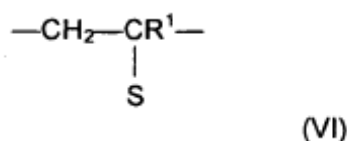
W es igual o diferente y representa  $\text{-CO-O-(CH}_2\text{)}_x\text{-}$  y/o  $\text{-CO-NR}^2\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-}$ , así como

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y x tienen respectivamente los significados previamente mencionados.

9. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la unidad estructural e) se genera de la polimerización de una o varias de las siguientes especies de monómeros: [3-(metacriloilamino)-propil]-dimetilamina, [3-(acriloilamino)-propil]-dimetilamina, [2-(metacriloiloxi)-etil]-dimetilamina, [2-(acriloil-oxi)-etil]-dimetilamina, [2-(metacriloil-oxi)-etil]-dietilamina y/o [2-(acriloil-oxi)-etil]-dietilamina.

10

10. Copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene hasta 20 % molar, preferiblemente 0,1 a 10 % molar, de una unidad estructural f), que se representa mediante la fórmula general (VI):



15

en el que

S es igual o diferente y representa  $\text{-COOM}_k$ , así como

M, k y  $\text{R}^1$  tienen respectivamente los significados previamente mencionados.

11. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la unidad estructural f) se genera de la polimerización de una o varias de las siguientes especies de monómeros: ácido acrílico, acrilato de sodio, ácido metacrílico y/o metacrilato de sodio.

20

12. Copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que tiene un peso molecular promedio en número de 50.000 a 20.000.000.

13. Copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, el cual tiene regiones ramificadas y/o reticuladas.

25

14. Proceso para preparar un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 mediante polimerización por radicales libres en fase acuosa, mediante polimerización por radicales libres en emulsión inversa, o mediante polimerización por radicales libres en suspensión inversa.

15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** la polimerización por radicales libres se efectúa como polimerización en gel en fase acuosa.

30

16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, **caracterizado porque** la polimerización por radicales libres se efectúa en presencia de un agente de reticulación.

17. Uso de un copolímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos, principalmente cemento, cal, yeso o anhidrito.
- 5 18. Uso de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado porque** el aglutinante hidráulico se presenta como composición de mortero seco, principalmente como adhesivo de baldosas o enlucido de yeso.
19. Uso de acuerdo con la reivindicación 17 o 18, el cual se efectúa en combinación con derivados no iónicos de polisacáridos.
20. Mezcla polimérica que contiene
- α) un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y
- 10 β) un surfactante aniónico que se representa mediante las fórmulas generales
- (VII) J-K
- o
- (VIII) T-B-K,
- 15 en cuyo caso J y T representan respectivamente la parte hidrófoba del surfactante, K es un grupo funcional aniónico, T representa una parte hidrófoba del surfactante y B es un grupo espaciador, en cuyo caso
- J representa un residuo de hidrocarburo alifático con 8 a 30 átomos de C, un residuo de hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C o un residuo arilo con 6 a 14 átomos de C,
- K representa  $-\text{SO}_3\text{M}_k$ ,  $-\text{OSO}_3\text{M}_k$ ,  $-\text{COOM}_k$ , o  $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{OM}_k$ ,
- M y k tienen respectivamente el significado previamente mencionado,
- 20 T representa un residuo de hidrocarburo alifático con 8 a 30 átomos de C, un residuo de hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C, un residuo arilo con 6 a 14 átomos de C o  $\text{R}^6$ ,
- B representa  $-\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-$ , así como
- K,  $\text{R}^6$ , m y n tienen respectivamente los significados previamente mencionados.
- 25 21. Mezcla polimérica de acuerdo con la reivindicación 20 que tiene 80 a 99 % en peso del copolímero y 1 a 20 % en peso del surfactante aniónico.
22. Mezcla polimérica de acuerdo con la reivindicación 20 o 21, **caracterizado porque** el surfactante aniónico según la fórmula general (VII) está presente como sulfonato de alquilo, sulfonato de arilo, sulfonato de alfaolefina, fosfato de alquilo o como sal de ácido graso y el surfactante aniónico de la fórmula general (VIII) está presente como éter sulfato de alquilo.
- 30 23. Uso de una mezcla polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22 como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos.
24. Uso de acuerdo con la reivindicación 22, que se efectúa en combinación con derivados no iónicos de polisacáridos.