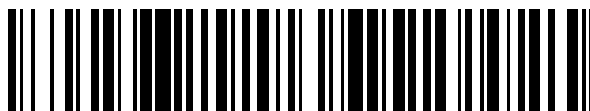


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 730**

51 Int. Cl.:

**C08F 216/14** (2006.01)

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 222/06** (2006.01)

**C04B 24/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011** **E 11165546 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013** **EP 2522680**

54 Título: **Polímero de ácido maleico, éteres alílicos y compuestos de ácido (met)acrílico, su preparación y su utilización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.10.2013**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)**  
**Zugerstrasse 50**  
**6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**SULSER, UELI;**  
**FRUNZ, LUKAS y**  
**ZIMMERMANN, JÖRG**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 426 730 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

Polímero de ácido maleico, éteres alílicos y compuestos de ácido (met)acrílico, su preparación y su utilización

## Campo técnico

5 El presente invento se refiere a unos agentes aditivos para sistemas que fraguan por medios hidráulicos, en particular a unos agentes dispersantes para composiciones de hormigón.

## Estado de la técnica

10 Ciertos polímeros de ácido maleico o de sus derivados con éteres alílicos o éteres vinílicos se emplean en la tecnología del hormigón como agentes licuadores a causa de su reducción de la cantidad de agua. En el caso de una adición de tales polímeros a unas composiciones que fraguan por medios hidráulicos, tales como cementos, se puede disminuir la proporción de agua, lo cual es ventajoso para la estabilidad del hormigón. Estos polímeros tienen una estructura de polímero en forma de peine. En el estado de la técnica, por ejemplo en el documento de patente de los EE.UU. US 6.388.038 B1, para la preparación de polímeros en forma de peine según el género del prefacio se utilizan esencialmente unas temperaturas de por encima de 60°C.

15 Un problema especial en el caso de los conocidos agentes licuadores constituidos sobre la base de polímeros en forma de peine, consiste en que la elaborabilidad a largo plazo disminuye rápidamente con el paso del tiempo, de manera tal que las composiciones que fraguan por medios hidráulicos son solamente mal elaborables después de un breve período de tiempo.

20 El documento de solicitud de patente internacional WO 2010/029117 A2 (de Construction Research and Technology GmbH) se ocupa de unos copolímeros que proporcionan una mejorada elaborabilidad a largo plazo de composiciones cementosas. Se describe por ejemplo un copolímero a base de los monómeros anhídrido de ácido maleico, dos diferentes vinil-poli(etilenglicoles) y acrilato de hidroxipropilo.

A partir del documento de solicitud de patente alemana DE 10 2005 061 153 A1 (de Construction Research and Technology GmbH) se conoce en este contexto p.ej. un copolímero a base de los monómeros anhídrido de ácido maleico, 1-propeniloxi-poli(etilenglicol) y ácido acrílico.

## 25 Exposición del invento

Es por lo tanto una misión del presente invento poner a disposición unos polímeros de ácido maleico o sus derivados y éteres alílicos, que no tengan las desventajas más arriba descritas. Se deben de poner a punto unos nuevos agentes licuadores constituidos sobre la base de ácido maleico o sus derivados y éteres alílicos, para su utilización en composiciones que fraguan por medios hidráulicos, que tengan unas propiedades especiales y ventajosas. Los polímeros deben de mostrar un efecto licuador mejorado en unas composiciones que fraguan por medios hidráulicos. El invento se basa en particular en el problema de poner a disposición unos polímeros que hagan posible una buena elaborabilidad a largo plazo para las composiciones que fraguan por medios hidráulicos.

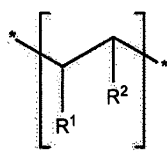
35 De modo sorprendente, se encontró por fin que unos polímeros de acuerdo con la reivindicación 1 así como unos polímeros preparados de acuerdo con un procedimiento según la reivindicación 6 resuelven el problema planteado por esta misión. Tales polímeros condicen, en unas composiciones que fraguan por medios hidráulicos, tanto a una mejoría de la elaborabilidad a largo plazo como también a una mejoría de la reducción de la cantidad de agua.

Otros aspectos del invento son objeto de otras reivindicaciones independientes. Unas formas de realización del invento especialmente preferidas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

## Vías para la realización del invento

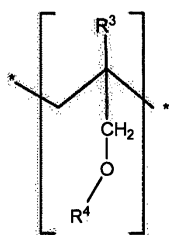
40 El presente invento se refiere a un polímero **P** que comprende:

a.  $m$  % en moles de por lo menos una unidad estructural **A** de la fórmula (I);



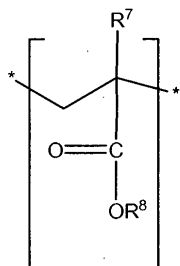
(I)

b.  $n$  % en moles de por lo menos una unidad estructural **B** de la fórmula (II);



(II)

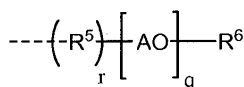
c. **o** % en moles de por lo menos una unidad estructural **C** de la fórmula (III);



(III)

y eventualmente

- 5 **d. p** % en moles de por lo menos una unidad estructural **D** adicional, representando **R**<sup>1</sup> y **R**<sup>2</sup> en este caso, independientemente uno de otro, en cada caso COO<sup>-</sup>M o COOR<sup>4</sup>, representando **R**<sup>3</sup> H o CH<sub>3</sub>, en particular H,



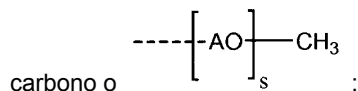
representando **R**<sup>4</sup>

representando **R**<sup>5</sup> un grupo alquileo con 1 hasta 6 átomos de C,

- 10 representando **R**<sup>6</sup> H, un grupo alquilo, de manera preferida con 1 hasta 20 átomos de C, un grupo alquilarilo, de manera preferida con 7 hasta 20 átomos de C,

representando **R**<sup>7</sup> H o CH<sub>3</sub>, en particular H,

representando **R**<sup>8</sup> **M**, un grupo alquilo con 1 hasta 6 átomos de C, un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de



- 15 representando cada uno de los sustituyentes **A**, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C2 hasta C4, representando el índice **q** un valor de 2 hasta 300, en particular de 2 hasta 50, representando el índice **r** un valor de 0 hasta 1 y representando el índice **s** un valor de 1 hasta 5;

- 20 significando **M** = un catión, de manera preferida H<sup>+</sup>, un ion de un metal alcalino, un ion de un metal alcalino-térreo, un ion de un metal di- o tri-valente, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico, de manera particularmente preferida H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>/2, Mg<sup>++</sup>/2, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico,

significando **m**, **n**, **o**, **p** independientemente unos de otros, unas cifras, significando la suma  $m+n+o+p = 100$ , y

$m > 0$ ,  $n > 0$ ,  $o > 0$  y  $p \geq 0$  y

siendo

- 25  $m = 10 - 80$ , de manera preferida 30 - 60, de manera particularmente preferida 40 - 55, de manera sumamente preferida 40 - 55,

$n = 10 - 50$ , de manera preferida 20 - 40, de manera particularmente preferida 30 - 40,

$o = 10 - 50$ , de manera preferida  $15 - 30$ , de manera particularmente preferida  $17,5 - 30$ , de manera sumamente preferida  $20 - 25$ ,

$p = 0 - 20$ , de manera preferida  $0 - 10$ , de manera particularmente preferida  $0 - 5$ .

5 El concepto de "polímero" abarca en el presente documento, por un lado, un colectivo de macromoléculas químicamente uniformes, que se diferencian sin embargo en lo que se refiere al grado de polimerización, a la masa molecular y a la longitud de la cadena, que se había preparado mediante una polirreacción (de polimerización). El concepto abarca, por otro lado, también unos derivados de tal colectivo de macromoléculas procedentes de polirreacciones, por lo tanto unos compuestos que se habían obtenido mediante unas conversiones químicas, tales como por ejemplo reacciones por adición o sustitución, de unos grupos funcionales con unas macromoléculas  
10 previamente establecidas y que pueden ser químicamente uniformes o químicamente heterogéneas.

Por el concepto de "polímero en forma de peine" se entiende en el presente documento un polímero en forma de peine que se compone de una cadena polimérica lineal (= cadena principal), con la que están unidas unas cadenas laterales a través de unos grupos de éster o éter. Las cadenas laterales forman en este caso, expresado de una manera gráfica, los "dientes" de un "peine".

15 Está claro para un experto en la especialidad que en el caso de  $COO^M$ , por un lado, se trata de un carboxilato, con el que está unido el ion  $M$  y que, por otro lado, en el caso de iones multivalentes  $M$  la carga debe de ser compensada por iones de signo contrario.

Las denominaciones marcadas en letra negrita tales como  $P, A, A', B, B', C, C', D, D'$  y similares en el presente documento sirven solamente para la mejor comprensión de la lectura y la mejor identificación.

20 En el caso de las unidades estructurales  $C$  se trata típicamente de una unidad que ha resultado mediante una polimerización de un ácido (met)acrílico o derivados del mismo, en particular sus sales, anhídridos o ésteres. Por el concepto de "ácido (met)acrílico" se entienden en todo el presente documento tanto el ácido acrílico como también el ácido metacrílico. Ejemplos de tales ésteres son un (met)acrilato de metilo, un (met)acrilato de etilo, un (met)acrilato de propilo, un (met)acrilato de butilo, un (met)acrilato de pentilo, un (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo,  
25 un (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, un (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, un (met)acrilato de 5-hidroxi-pentilo, un (met)acrilato de 2-metoxi-etilo, un 2-(met)acrilato de (2-metoxi-etoxi)etilo, un (met)acrilato de 2-(2-(2-metoxi-etoxi)etoxi)etilo, un (met)acrilato de 3-metoxi-propilo, un (met)acrilato de 3-(3-metoxi-propoxi)propilo y un (met)acrilato de 3-(3-(3-metoxi-propoxi)propoxi)propilo.

30 En el caso de la unidad estructural  $D$  se trata típicamente de unas unidades que resultan por una polimerización de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados o sus derivados, en particular sus sales, anhídridos, ésteres o amidas.

Ejemplos de apropiadas unidades estructurales  $D$  son unas unidades que resultan por una polimerización de ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido fumárico, ácido maleámico, ácido itacónico, ácido vinilbenzoico, ácido crotónico, o anhídridos de los ácidos precedentemente mencionados o derivados de los mismos, en particular sus sales, anhídridos, ésteres o amidas. Se prefieren unos ácidos monocarboxílicos, o derivados de los mismos, en particular sus sales, anhídridos, ésteres o amidas.

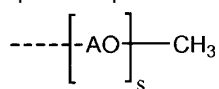
Puede ser además ventajoso que el polímero  $P$  tenga menos que 5 % en moles de la unidad estructural  $D$  y en particular que no tenga ninguna unidad estructural  $D$ .

40 El polímero  $P$  tiene de manera preferida un peso molecular medio numérico  $M_n$  de 2.000-200.000 g/mol, de manera preferida 5.000-70.000 g/mol, de manera particularmente preferida 15.000-50.000 g/mol.

Es más especialmente ventajoso que en el caso del polímero  $P$  sean  $m = 40 - 50$ ,  $n = 30 - 40$ ,  $o = 17,5 - 30$ , en particular  $o = 20 - 25$  y  $p = 0 - 5$ , en particular  $p = 0$ .

45 De manera preferida en el polímero  $P$   $R^8$  representa  $M$ . Esto es ventajoso en el sentido de que se consiguen unos resultados especialmente buenos para la elevación de la elaborabilidad a largo plazo de composiciones que fraguan por medios hidráulicos.

Además puede ser ventajoso que  $R^8$  represente un grupo alquilo con 1 hasta 6 átomos de C, un grupo hidroxialquilo



50 con 1 hasta átomos de C o , en particular un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de C. Esto es ventajoso en el sentido de que, después de una adición en composiciones que fraguan por medios hidráulicos, el grado de propagación aumenta durante un cierto período de tiempo. Por consiguiente, el efecto de licuación se puede ajustar cómodamente por ejemplo en combinación con otros agentes licuadores. Así, por ejemplo en combinación con unos agentes licuadores, que inmediatamente después de una adición conducen a un grado de propagación muy alto, pero cuyo grado de propagación disminuye rápidamente a lo largo del tiempo, alcanzan una elaborabilidad que permanece igual a lo largo del tiempo.

En una forma preferida de realización el polímero **P** comprende:

40 - 50 % en moles de la unidad estructural **A** de la fórmula (I);

30 - 40 % en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (II)

20 - 25 % en moles de la unidad estructural **C**;

5 en cada caso referido a la cantidad total de moles de las unidades estructurales de **A**, **B** y **C** en el polímero **P**.

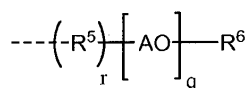
En una forma de realización especialmente preferida, el polímero **P** se compone en más de un 95 % en peso, de manera preferida en más de un 98 % en peso, de las unidades estructurales precedentemente mencionadas de **A**, **B** y **C** con las relaciones de los valores en % en moles que precedentemente se han mencionado como preferidas. Por lo tanto, el polímero **P** junto a las unidades estructurales de **A**, **B** y **C** puede tener todavía otras unidades estructurales que proceden por ejemplo de agentes reguladores del peso molecular.

10

En otra forma preferida de realización. en el caso del polímero **P**

**R**<sup>1</sup> y **R**<sup>2</sup> representan cada uno COO<sup>-</sup>M;

**R**<sup>3</sup> representa H;



**R**<sup>4</sup> representa ;

15 **R**<sup>5</sup> representa un grupo alquileo con 1 hasta 6 átomos de C;

**R**<sup>6</sup> representa H, un grupo alquilo, de manera preferida con 1 hasta 20 átomos de C, en particular **R**<sup>6</sup> representa CH<sub>3</sub>,

**R**<sup>7</sup> representa H o CH<sub>3</sub>, en particular H,

**R**<sup>8</sup> representa **M**,

20 cada uno de los sustituyentes **A**, independientemente unos de otros, representa un grupo alquileo de C2 a C4,

el índice **q** representa un valor de 2 hasta 300, en particular de 2 hasta 50;

el índice **r** representa un valor de 0 hasta 1, en particular 0;

**M** es = un catión, de manera preferida H<sup>+</sup>, un ion de un metal alcalino, un ion de un metal alcalino-térreo, un ion de un metal di- o tri-valente, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico, de manera particularmente preferida H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>/2, Mg<sup>++</sup>/2, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico, de manera sumamente preferida H<sup>+</sup>;

25

**m** es = 40 - 50

**n** es = 30 - 40,

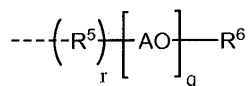
**o** es = 20 - 25

**p** es = 0.

30 En otra forma adicionalmente preferida, en el caso del polímero **P**

**R**<sup>1</sup> y **R**<sup>2</sup> representan cada uno COO<sup>-</sup>M;

**R**<sup>3</sup> representa H;



**R**<sup>4</sup> representa ;

**R**<sup>5</sup> representa un grupo alquileo con 1 hasta 6 átomos de C;

35 **R**<sup>6</sup> representa H, un grupo alquilo, de manera preferida con 1 hasta 20 átomos de C, en particular **R**<sup>6</sup> representa CH<sub>3</sub>,

**R**<sup>7</sup> representa H;

$R^8$  representa un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de C;

cada uno de los sustituyentes **A**, independientemente unos de otros, representa un grupo alquileo de C2 a C4,

el índice **q** representa un valor de 2 hasta 300, en particular de 2 hasta 50;

el índice **r** representa un valor de 0 hasta 1, en particular de 0;

- 5 **M** es = un catión, de manera preferida  $H^+$ , un ion de un metal alcalino, un ion de un metal alcalino-térreo, un ion de un metal di- o tri-valente,  $NH_4^+$  o un amonio orgánico, de manera particularmente preferida  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}/2$ ,  $Mg^{++}/2$ ,  $NH_4^+$  o un amonio orgánico, de manera sumamente preferida  $H^+$ ;

**m** es = 40 - 50

**n** es = 30 - 40,

- 10 **o** es = 20 - 25

**p** es = 0.

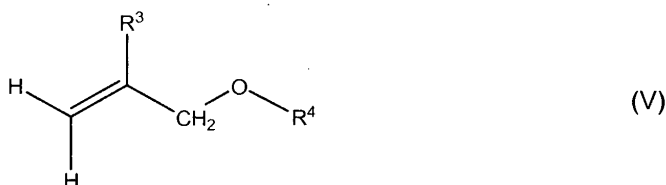
En otro aspecto preferido, el presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero **P**, tal como se había descrito con anterioridad.

- 15 En una forma de realización preferida, en el caso del procedimiento para la preparación de un polímero **P** se trata de un procedimiento para la preparación de un polímero **P**, que comprende la etapa de la polimerización por radicales de:

i) **m'** % en moles de por lo menos un compuesto **A'**, que es un anhídrido de ácido maleico o de un compuesto de la fórmula (IV)



- 20 ii) **n'** % en moles de por lo menos un compuesto **B'**, de la fórmula (V):



iii) **o'** % en moles de por lo menos un compuesto **C'**, de la fórmula (VI)

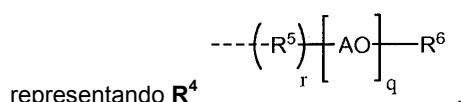


y eventualmente

- 25 iv) **p'** % en moles de por lo menos otro compuesto **D'**;

representando **R<sup>1</sup>** y **R<sup>2</sup>** en este caso, independientemente uno de otro, en cada caso  $COO^M$  o  $COOR^4$ ,

representando **R<sup>3</sup>** H o  $CH_3$ , en particular H,

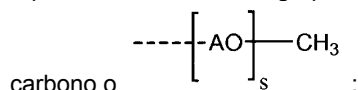


representando  $R^5$  un grupo alquileo con 1 hasta 6 átomos de C,

representando  $R^6$  H, un grupo alquilo, de manera preferida con 1 hasta 20 átomos de C, un grupo alquilarilo, de manera preferida con 7 hasta 20 átomos de C,

5 representando  $R^7$  H o  $\text{CH}_3$ , en particular H,

representando  $R^8$  M, un grupo alquilo con 1 hasta 6 átomos de C, un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de



10 representando cada uno de los sustituyentes A, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C2 hasta C4, representando el índice q un valor de 2 hasta 300, en particular de 2 hasta 50, representando el índice r un valor de 0 hasta 1 y representando el índice s un valor de 1 hasta 5;

significando M = un catión, de manera preferida  $\text{H}^+$ , un ion de un metal alcalino, un ion de un metal alcalino-térreo, un ion de un metal di- o tri-valente,  $\text{NH}_4^+$  o un amonio orgánico, de manera particularmente preferida  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}/2$ ,  $\text{Mg}^{++}/2$ ,  $\text{NH}_4^+$  o un amonio orgánico, significando  $m'$ ,  $n'$ ,  $o'$ ,  $p'$ , independientemente unos de otros, unas cifras, significando la suma  $m'+n'+o'+p' = 100$ , y  $m' > 0$ ,  $n' > 0$ ,  $o' > 0$  y  $p' \geq 0$ ; y

15 siendo

$m = 10 - 80$ , de manera preferida  $30 - 60$ , de manera particularmente preferida  $40 - 55$ , de manera sumamente preferida  $40 - 55$ ,

$n = 10 - 50$ , de manera preferida  $20 - 40$ , de manera particularmente preferida  $30 - 40$ ,

20  $o = 10 - 50$ , de manera preferida  $15 - 30$ , de manera particularmente preferida  $17,5 - 30$ , de manera sumamente preferida  $20 - 25$ ,

$p = 0 - 20$ , de manera preferida  $0 - 10$ , de manera particularmente preferida  $0 - 5$ .

en presencia de un agente iniciador para polimerizaciones por radicales a una temperatura de reacción de  $10^\circ\text{C}$  hasta  $50^\circ\text{C}$ , de manera preferida de  $15^\circ\text{C}$  hasta  $35^\circ\text{C}$ .

25 Por el concepto de "agente iniciador para polimerizaciones por radicales" o de "agente iniciador por radicales" se entiende en el presente documento un compuesto, como se ha descrito como agente iniciador en la obra CD Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, 1.0, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1995, que es adecuado para polimerizaciones por radicales.

30 De manera preferida, en el caso de los compuestos C' se trata de unos compuestos que conducen por polimerización a unas unidades estructurales, tal como se han mencionado precedentemente como unidades estructurales C preferidas.

Además puede ser ventajoso que el procedimiento tenga además iv)  $p'$  % en moles de por lo menos otro compuesto D'.

35 De manera preferida en el caso de los compuestos D' se trata de unos compuestos que conducen por polimerización a unas unidades estructurales, tal como se habían mencionado precedentemente como unidades estructurales D.

Sin embargo, puede ser también ventajoso que se utilicen menos de 5 % en moles de otro compuesto D', en particular que no se utilice ningún compuesto D'.

40 De manera preferida, la proporción de  $m'$  es =  $40 - 50$  % en moles, la de  $n'$  es =  $30 - 40$  % en moles, la de  $o'$  es =  $17,5 - 30$  % en moles, en particular  $o'$  es =  $20 - 25$  % en moles y  $p'$  es =  $0 - 5$  % en moles, en particular  $p'$  es =  $0$  % en moles.

En una forma preferida de realización se emplean las siguientes proporciones de los compuestos A', B' y C':

$40 - 50$  % en moles del compuesto A' de la fórmula (IV);

$30 - 40$  % en moles del compuesto B' de la fórmula (V)

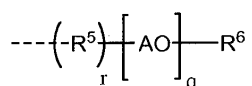
20 - 25 % en moles del compuesto **C**; de la fórmula (VI);

en cada caso referida a la proporción de moles totales de los compuestos **A'**, **B'** y **C'** que se emplean en el caso de la preparación.

En otra forma preferida de realización en el caso del procedimiento:

5 **R**<sup>1</sup> y **R**<sup>2</sup> representan cada uno COO<sup>-</sup>M;

**R**<sup>3</sup> representa H;



**R**<sup>4</sup> representa ;

**R**<sup>5</sup> representa un grupo alquileo con 1 hasta 6 átomos de C;

10 **R**<sup>6</sup> representa H, un grupo alquilo, de manera preferida con 1 hasta 20 átomos de C, en particular **R**<sup>6</sup> representa CH<sub>3</sub>,

**R**<sup>7</sup> representa H o CH<sub>3</sub>, en particular representa H,

**R**<sup>8</sup> representa **M**;

cada uno de los sustituyentes **A**, independientemente unos de otros, representa un grupo alquileo de C2 a C4,

el índice **q** representa un valor de 2 hasta 300, en particular de 2 hasta 50;

15 el índice **r** representa un valor de 0 hasta 1, en particular de 0;

**M** representa = un catión, de manera preferida H<sup>+</sup>, un ion de un metal alcalino, un ion de un metal alcalino-térreo, un ion de un metal di- o tri-valente, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico, de manera particularmente preferida H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>/2, Mg<sup>++</sup>/2, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico, de manera sumamente preferida H<sup>+</sup>;

**m'** es = 40 - 50

20 **n'** es = 30 - 40,

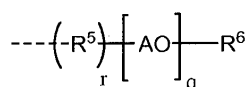
**o'** es = 20 - 25

**p'** es = 0.

En otra forma preferida de realización en el caso del procedimiento,

**R**<sup>1</sup> y **R**<sup>2</sup> representan cada uno COO<sup>-</sup>M;

25 **R**<sup>3</sup> representa H;



**R**<sup>4</sup> representa ;

**R**<sup>5</sup> representa un grupo alquileo con 1 hasta 6 átomos de C;

**R**<sup>6</sup> representa H, un grupo alquilo, de manera preferida con 1 hasta 20 átomos de C, en particular **R**<sup>6</sup> representa CH<sub>3</sub>,

30 **R**<sup>7</sup> representa H,

**R**<sup>8</sup> representa un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de C;

cada uno de los sustituyentes **A**, independientemente unos de otros, representa un grupo alquileo de C2 a C4,

el índice **q** representa un valor de 2 hasta 300, en particular de 2 hasta 50;

el índice **r** representa un valor de 0 hasta 1, en particular de 0;

35 **M** representa = un catión, de manera preferida H<sup>+</sup>, un ion de un metal alcalino, un ion de un metal alcalino-térreo, un ion de un metal di- o tri-valente, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico, de manera particularmente preferida H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>/2, Mg<sup>++</sup>/2, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico, de manera sumamente preferida H<sup>+</sup>;



$m'$  es = 40 - 50

$n'$  es = 30 - 40,

$o'$  es = 20 - 25

$p'$  es = 0.

- 5 De manera preferida, el polímero **P** preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento tiene un peso molecular medio numérico  $M_n$  tal como se describió precedentemente como preferido.

10 El procedimiento tiene lugar en presencia de un agente iniciador para polimerizaciones por radicales a una temperatura por reacción de 10°C hasta 50°C, de manera preferida de 15°C hasta 35°C. Una tal temperatura de reacción es ventajosa entre otras cosas en el sentido de que no aparece en tal caso ningún daño por oxidación de los polímeros resultantes, lo cual repercute negativamente sobre la mejoría de la elaborabilidad a largo plazo de composiciones que fraguan por medios hidráulicos, que se puede conseguir con ayuda de los polímeros.

15 De manera preferida, en el caso del agente iniciador para polimerizaciones por radicales se trata de un agente iniciador basado en un sistema redox o de un agente iniciador basado en UV (rayos ultravioletas). Esto es ventajoso en el sentido de que tales sistemas contribuyen eficientemente a la formación de radicales a unas temperaturas de 10°C hasta 50°C, de manera preferida de 15°C hasta 35°C.

20 De manera preferida, en el caso del agente iniciador para polimerizaciones por radicales se trata de un agente iniciador basado en un sistema redox. De manera particularmente preferida el agente iniciador basado en un sistema redox comprende un agente reductor y un agente formador de radicales, estando seleccionado el agente reductor entre el conjunto que se compone de hidroximetanosulfonato de sodio (Rongalit), sulfitos de metales alcalinos, metabisulfitos, ácido ascórbico y ceto-enoles y el agente formador de radicales es de manera preferida un compuesto peroxidico, por ejemplo peróxido de hidrógeno o peróxido de sodio.

De manera preferida, el agente iniciador se emplea en la relación de 0,05 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 10 % en peso, de manera particularmente preferida de 0,1 hasta 2 % en peso, referida al peso total de la suma de los compuestos **A'**, **B'**, **C'** y eventualmente **D'**.

- 25 Si la reacción tiene lugar en el seno de un disolvente acuoso, en particular en agua, se utilizan de manera preferida unos agentes iniciadores que son bien solubles en agua.

30 El agente iniciador se puede añadir a la mezcla de reacción de diferentes maneras en el transcurso de la polimerización por radicales. Él puede ser añadido de un modo continuo o escalonado, tanto de manera total dentro del recipiente de reacción como también a medida que se produce su consumo en el transcurso de la polimerización. De manera preferida, el agente iniciador es añadido continuamente a la mezcla de polimerización en el transcurso de la polimerización por radicales.

De manera preferida la polimerización por radicales se lleva a cabo a un pH de 2 - 4. Esto es ventajoso en el sentido de que con ello se impide ampliamente un desdoblamiento por hidrólisis del compuesto **B'**.

35 Además, es ventajoso que la polimerización por radicales se realice en emulsión, en masa o en solución, de manera preferida en solución, de manera particularmente preferida en una solución acuosa, de manera sumamente preferida en agua. Las soluciones acuosas son ventajosas para una posterior utilización con el fin de prolongar la elaborabilidad de composiciones que fraguan por medios hidráulicos, en el caso de que ellas se tengan que emplear como un producto líquido.

40 Por lo demás puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción de polimerización mediante el recurso de que el compuesto **C'** se aporta a la reacción continuamente a lo largo de la duración de la reacción de polimerización.

45 Los polímeros **P** preparados de acuerdo con el procedimiento de preparación precedentemente descrito que se basa en una polimerización por radicales a una temperatura de reacción de 10°C hasta 50°C, tienen la ventaja de que en virtud de una incorporación uniforme del compuesto **A'**, del compuesto **B'**, del compuesto **C'** y eventualmente del compuesto **D'** se pueden obtener unos polímeros en forma de peine con unas estructuras y unas propiedades muy diversas y ventajosas, en comparación con unos polímeros en forma de peine que se habían preparado con unos procedimientos de preparación que se basan en una polimerización por radicales a una temperatura de reacción por encima de 60°C. De manera sorprendente, se comprobó que en el caso del empleo de unos polímeros **P**, que se habían preparado mediante el procedimiento conforme al invento, se pueden conseguir unas propiedades especialmente ventajosas, siendo mejorada en particular la elaborabilidad de unas composiciones que fraguan por medios hidráulicos, tales como unas composiciones de cemento, inmediatamente después de una adición y/o durante unos períodos de tiempo más prolongados. Las diferentes propiedades se obtienen probablemente mediante unas diferentes distribuciones de las cadenas laterales en el polímero **P**.

Por el concepto de "agentes aglutinantes que fraguan por medios hidráulicos" se entienden en el presente documento unos compuestos tal como se describen en la obra CD Römpf Chemie Lexikon, 9ª edición, versión

1,0, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1995, que se endurecen en presencia de agua, también mediante exclusión de oxígeno, tal como por ejemplo bajo agua.

5 Por el concepto de "composición que fragua por medios hidráulicos" se entienden unas composiciones que contienen unos agentes aglutinantes que fraguan por medios hidráulicos. Unas/os apropiadas/os composiciones y agentes aglutinantes son conocidas/os para un experto en la especialidad en el sector de la química de construcción. En una forma preferida de realización del invento, el agente aglutinante que fragua por medios hidráulicos se escoge entre el conjunto que se compone de cemento y cal calcinada.

10 Los cementos usuales son por ejemplo unos cementos Portland o cementos de masa fundida de tierra arcillosa y sus respectivas mezclas con adiciones usuales. Como agente aglutinante que fragua por medios hidráulicos se prefiere especialmente un cemento.

15 Las composiciones que fraguan por medios hidráulicos pueden contener unas adiciones usuales tales como cenizas volantes, sílice pirógena (= humo de sílice), una escoria, arenas metalúrgicas y materiales de carga y relleno de piedra caliza. Además, son posibles unos áridos tales como arena, grava, piedras, polvo fino de cuarzo, gredas así como unos componentes usuales como aditivos tales como agentes licuadores, por ejemplo lignosulfonatos, condensados de naftaleno y formaldehído sulfonados, condensados de melamina y formaldehído sulfonados o poli(carboxilato-éteres), agentes aceleradores, agentes inhibidores de la corrosión, agentes retardadores, agentes reductores de la contracción, agentes antiespumantes o agentes formadores de poros.

En otro aspecto adicional el invento se refiere a una composición que fragua por medios hidráulicos que contiene por lo menos un polímero **P**, tal como los que se han descrito precedentemente como polímeros **P**.

20 El polímero **P** se puede emplear como agente dispersante o como un componente de un agente dispersante. Un tal agente dispersante comprende por lo menos un polímero **P**. El agente dispersante puede contener otros componentes. Ejemplos de estos otros componentes son unos aditivos, tales como agentes licuadores, por ejemplo lignosulfonatos, condensados de naftaleno y formaldehído sulfonados, condensados de melamina y formaldehído sulfonados, o poli(carboxilato-éteres) (PCE), agentes aceleradores, agentes retardadores, agentes reductores de la contracción, agentes antiespumantes, agentes formadores de poros o agentes formadores de espuma. Típicamente, en tal caso la proporción del polímero **P** es de 5 hasta 100 % en peso, en particular de 10 hasta 100 % en peso, referida a la cantidad total del agente dispersante.

El polímero **P** se puede utilizar en particular para el mejoramiento de la elaborabilidad de las composiciones que fraguan por medios hidráulicos producidas con él.

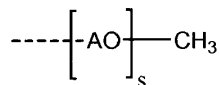
30 Otro aspecto del invento se refiere por lo tanto a la utilización de por lo menos un polímero **P**, tal como los que se han descrito precedentemente, para el mejoramiento de la elaborabilidad de composiciones que fraguan por medios hidráulicos.

35 En el caso de la utilización conforme al invento, las composiciones que fraguan por medios hidráulicos muestran una elaborabilidad mejorada durante un prolongado período de tiempo, típicamente el período de tiempo de 180 min, o respectivamente de 240 min, después de una adición de agua a la composición que fragua por medios hidráulicos. Esto significa que la composición, después de una adición de agua y de un agente dispersante que contiene el polímero **P**, permanece elaborable todavía durante un período de tiempo comparativamente más largo, en comparación con unas composiciones que no contienen el polímero **P**, o en comparación con unas composiciones que contienen otros agentes aditivos reductores del contenido de agua, tales como por ejemplo agentes licuadores habituales. La comparación se efectúa por ejemplo de tal manera que las composiciones sin el polímero **P** o con agentes licuadores usuales tienen usualmente el mismo índice de agua/cemento (valor de *a/c*) con un grado de propagación comparable, que se ajusta a través de la cantidad añadida dosificadamente del agente licuador de comparación. El grado de propagación de las composiciones que fraguan por medios hidráulicos, que contienen el polímero **P**, no disminuye en lo esencial de manera preferida después de un determinado período de tiempo, por ejemplo después de 180 min o después de 240 min, o disminuye solamente poco, de manera tal que es lo más pequeña que sea posible la modificación entre el grado de propagación inicial y el grado de propagación después de 45 180 minutos, de manera preferida incluso después de 240 minutos.

50 En el caso de la utilización conforme al invento se mejora en particular la elaborabilidad a largo plazo. La elaborabilidad a largo plazo es determinable a través del grado de propagación según la norma EN 1015-3. De manera preferida la elaborabilidad es mejorada en un momento de tiempo después de más que 180 min y/o después de más que 240 min, en cada caso después de una adición de agua. De manera preferida también la elaborabilidad se mejora en el momento después de 180 min, y/o después de 240 min, en cada caso después de una adición de agua.

55 En el caso de la utilización conforme al invento de unos polímeros **P**, que como radical **R**<sup>8</sup> tienen **M**, en particular H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>/2, Mg<sup>++</sup>/2, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o un amonio orgánico, en particular la elaborabilidad se mejora poco después de una adición de agua, típicamente 0-5 min después de una adición de agua, de manera medible por ejemplo a través del grado de propagación según la norma EN 1015-3.

La utilización conforme al invento de unos polímeros **P** que como radical **R**<sup>8</sup> tienen un grupo alquilo con 1 hasta 6



átomos de C, un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de C o  $\text{---} \left[ \text{AO} \right]_s \text{---}$ , en particular un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de C, es ventajosa en el sentido de que el grado de propagación de la composición que fragua por medios hidráulicos, en particular de una composición que fragua por medios hidráulicos, que contiene cemento, medido según la norma EN 1015-3, durante el período de tiempo de 180 minutos o respectivamente 240 minutos (después de una adición de agua) en

En una forma de realización preferida del invento el grado de propagación de la composición que fragua por medios hidráulicos en particular de una composición que fragua por medios hidráulicos, que contiene cemento, medido de acuerdo con la norma EN 1015-3, disminuye durante el período de tiempo de 180 minutos (después de una adición de agua) en menos que un 10 %, de manera preferida en menos que un 5 % y de manera particularmente preferida no disminuye.

En otra forma de realización preferida del invento, el grado de propagación de la composición que fragua por medios hidráulicos, que contiene cemento, medido según la norma EN 1015-3, disminuye durante el período de tiempo de 240 minutos (después de una adición de agua) en menos que un 20 %, de manera preferida en menos que un 10 %, de manera particularmente preferida no disminuye en absoluto.

Es objeto del invento también un procedimiento para la preparación de una composición que fragua por medios hidráulicos con una elaborabilidad prolongada, siendo mezclados un agente aglutinante que fragua por medios hidráulicos, agua y un polímero **P**. En el caso del polímero **P** se trata de un polímero **P**, como los que se han descrito precedentemente.

El polímero **P** se emplea de manera preferida en una proporción de 0,01 a 5 % en peso, en particular de 0,05 a 2 % en peso o de 0,1 a 1 % en peso, referida al peso del agente aglutinante que fragua por medios hidráulicos. El polímero **P** se puede añadir por separado o previamente mezclado con un agente dispersante en una forma sólida o líquida. El agente dispersante se emplea de manera preferida en forma líquida, en particular en forma de una solución acuosa.

El polímero **P** o el agente dispersante se puede emplear también en un estado de agregación sólido, por ejemplo en forma de polvos, escamas, gránulos comprimidos, granulados o planchas. Tales adiciones sólidas se pueden transportar y almacenar bien. El polímero **P** puede ser, en el estado de agregación sólido, un componente de una denominada mezcla seca, por ejemplo de una composición de cemento, que es almacenable durante un prolongado período de tiempo y que típicamente se envasa en sacos o se almacena en silos y pasa a emplearse después de esto. Una tal mezcla seca se puede emplear también después de un prolongado período de tiempo de almacenamiento y tiene una buena capacidad de corrimiento.

El polímero **P** puede ser añadido a una composición que fragua por medios hidráulicos con, o poco antes o poco después de, una adición del agua. Como especialmente apropiado se ha manifestado en este caso la adición del polímero **P** en forma de una solución o dispersión acuosa, en particular como agua de amasadura o como parte del agua de amasadura. La preparación de la solución o dispersión acuosa se efectúa, por ejemplo, mediante una adición de agua al realizar la preparación del polímero **P** o por mezclado posterior con agua. Dependiendo del polímero **P** resulta una dispersión o una solución, siendo preferida una solución uniforme.

## Ejemplos

### 1. Preparación de polímeros por disposición previa de **A**, **B** y **C**

#### Ejemplos **P-2**, **P-3** y **P-5** conformes al invento

Así, por ejemplo, el polímero **P-5** conforme al invento se preparó disponiendo previamente en un recipiente de reacción provisto de un agitador, 165 g de agua, 40 g de anhídrido de ácido maleico (0,4 moles), 330 g de un alil-poli(etilenglicol) (Polyglycol A 1100, de Clariant) con un peso molecular medio de 1.100 g/mol (0,3 moles), 14,4 g de ácido acrílico (0,2 moles), 1 g de una solución acuosa al 10 % de Fe (II)-SO<sub>4</sub> 7 H<sub>2</sub>O y 2 g de un agente regulador del tipo de hipofosfito de sodio.

Después de esto, a una temperatura de 20°C hasta 35°C y a un pH de 2-4 se añadieron gota a gota, durante un periodo de tiempo de 180 min mediando agitación, 50 g de una solución al 8,5 % de peróxido de hidrógeno y 50 g de una solución acuosa al 10 % de Rongalit. Después del final de la adición gota a gota se obtuvo una solución polimérica viscosa y transparente. Los polímeros **P-2** y **P-3** se prepararon de igual manera que el polímero **P-5** de un modo correspondiente a las informaciones que se dan en la Tabla 1.

### 2. Preparación de polímeros por disposición previa de **A**, **B** y adición constante de **C**

#### Ejemplos **P-1**, **P-4** y **P-6** conformes al invento

- Así, por ejemplo, el polímero **P-4** conforme al invento se preparó disponiendo previamente en un recipiente de reacción provisto de un agitador y con 300 g de agua, 14,7 g de anhídrido de ácido maleico (0,15 moles), 300 g de un alil-poli(etilenglicol) (Polyglycol A 3000, de Clariant) con un peso molecular medio de 3.000 g/mol (0,10 moles), 110 g de un alil-poli(etilenglicol) (Polyglycol A 1100, de Clariant) con un peso molecular medio de 1.100 g/mol (0,1 moles), 2,5 g de hipofosfito de sodio y 1 g de una solución acuosa al 10 % de Fe (II)-SO<sub>4</sub> 7 H<sub>2</sub>O.
- Después de esto, se añadió gota a gota, a una temperatura de 20°C hasta 35°C y a un pH de 2-3 durante 150 minutos mediando agitación, una solución de 23 g de acrilato de hidroxietilo (0,2 moles), 7,2 g de ácido acrílico (0,1 moles) y 50 g de agua y simultáneamente durante un período de tiempo de 180 min se añadieron con agitación 50 g de una solución al 8,5 % de peróxido de hidrógeno y 50 g de una solución acuosa al 10 % de Rongalit.
- Después del final de la adición gota a gota se obtuvo una solución polimérica viscosa y transparente.
- Los polímeros **P-1** y **P-6** se prepararon de la misma manera que el polímero **P-4**, de un modo correspondiente a las informaciones que se dan en la Tabla 1.
- Los polímeros **P-1** - **P-7** conformes al invento tenían un peso molecular medio numérico M<sub>n</sub> de 30.000 - 40.000 g/mol.
- 3. Preparación del Ejemplo de comparación V-1**
- En un recipiente de reacción provisto de un agitador se dispusieron previamente 320 g de agua, 76,6 g de ácido maleico (0,66 moles) y 330 g de un alil-poli(etilenglicol) (Polyglycol A 1100, de Clariant) con un peso molecular medio de 1.100 g/mol (0,3 moles).
- Después de esto, a una temperatura de 75°C hasta 80°C y a un pH de 2-4 se añadieron gota a gota durante 4 horas, mediando agitación, 19 g de persulfato de amonio, disueltos en 100 g de agua.
- 240 min después del comienzo de la adición gota a gota se obtuvo una solución polimérica viscosa y transparente, que a continuación se neutralizó parcialmente con una lejía de sosa (solución de hidróxido de sodio) al 50 %.
- 4. Preparación del Ejemplo de comparación V-2**
- En un recipiente de reacción provisto de un agitador se dispusieron previamente 165 g de agua, 40 g de anhídrido de ácido maleico (0,4 moles), 330 g de un alil-poli(etilenglicol) con un peso molecular medio de 1.100 g/mol (0,3 moles), 2 g de hipofosfito de sodio y 14,4 g de ácido acrílico (0,2 moles).
- Después de esto, a una temperatura de 80°C hasta 85°C y a un pH de 2-4 se añadieron durante 180 minutos, mediando agitación, 96 g de una solución al 6,3 % de peroxodisulfato de sodio.
- Después del final de la adición gota a gota se obtuvo una solución polimérica viscosa y transparente.
- 5. Preparación del Ejemplo de comparación V-3**
- En un recipiente de reacción provisto de un agitador se dispusieron previamente 165 g de agua, 40 g de anhídrido de ácido maleico (0,4 moles), 330 g de un vinil-poli(etilenglicol) (Polyglycol R 1100, de Clariant) con un peso molecular medio de 1.100 g/mol (0,3 moles), 14,4 g de ácido acrílico (0,2 moles), 1 g de una solución acuosa al 10 % de Fe (II)-SO<sub>4</sub> 7 H<sub>2</sub>O y 2 g de un agente regulador del tipo de hipofosfito de sodio.
- Después de esto, a una temperatura de 20°C hasta 35°C y a un pH de 2-4 se añadieron gota a gota, durante un período de tiempo de 180 min mediando agitación, 50 g de una solución al 8,5 % de peróxido de hidrógeno y 50 g de una solución acuosa al 10 % de Rongalit.
- 6. Preparación del Ejemplo de comparación V-4**
- En un recipiente de reacción provisto de un agitador se dispusieron previamente 200 g de agua, 5 g de anhídrido de ácido maleico (0,05 moles), 330 g de un alil-poli(etilenglicol) (Polyglycol A 1100, de Clariant) con un peso molecular medio de 1.100 g/mol (0,3 moles), 2,5 g de hipofosfito de sodio y 1 g de una solución acuosa al 10 % de Fe (II)-SO<sub>4</sub> 7 H<sub>2</sub>O.
- Después de esto, a una temperatura de 20°C hasta 35°C y a un pH de 2-4 se añadió gota a gota mediando agitación una solución de 23 g de acrilato de hidroxietilo (0,2 moles), 16 g de ácido acrílico (0,22 moles) y 50 g de agua, y simultáneamente durante un período de tiempo de 180 min mediando agitación se añadieron gota a gota 50 g de una solución al 8,5 % de peróxido de hidrógeno y 50 g de una solución acuosa al 10 % de Rongalit. 60 min después del comienzo de la adición gota a gota se obtuvo una solución polimérica viscosa y transparente.

ES 2 426 730 T3

Polímero	% en moles en polímero final (en %)	Temperatura (°C)
<b>P-1</b>	m = 12,5 n = 37,5 (q = 24) o1 = 50 o2 = -	20 - 35
<b>P-2</b>	m = 50 n = 37,5 (q = 24) o1 = 12,5 o2 = -	20 - 35
<b>P-3</b>	m = 37,8 n = 36,6 (q = 24) o1 = 25,6 o2 = -	20 - 35
<b>P-4</b>	m = 23 n = 31 (q = 24 y q = 66) o1 = 31 o2 = 15	20 - 35
<b>P-5</b>	m = 44,5 n = 33,3 (q = 24) o1 = 22,2 o2 = -	20 - 35
<b>P-6</b>	m = 44,5 n = 33,3 (q = 24) o1 = 22,2 o2 = -	20 - 35
<b>V-1</b>	m = 50 n = 50 (q = 24) o1 = - o2 = -	20 - 35
<b>V-2</b>	m = 44,5 n = 33,3 (q = 24) o1 = 22,2 o2 = -	80 - 85
<b>V-3</b>	m = 44,5 n = - (en lugar de n se utilizó un vinil-poli(etilenglicol)) o1 = 22,2 o2 = -	20 - 35

Polímero	% en moles en polímero final (en %)	Temperatura (°C)
<b>V-4</b>	m = 6,5 n = 39 (q = 24) o1 = 28,5 O2 = 26	20 - 35

Tabla 1. Los polímeros **P-1** hasta **P-6** conformes al invento o respectivamente los polímeros de comparaciones **V-1** hasta **V4** contienen las unidades estructurales **A** de la Fórmula (I), los **P-1** hasta **P-6** o respectivamente los polímeros de comparaciones **V-1**, **V-2** y **V-4** contienen las unidades estructurales **B** de la Fórmula (II) y los **P-1** hasta **P-6** así como los **V-2** hasta **V-4** contienen adicionalmente todavía la unidad estructural **C** de la fórmula (III) con  $R^1 = COOM$ ,  $R^2 = COOM$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = -(CH_2-CH_2O)_q-CH_3$ ,  $R^7 = H$ ,  $R^8 = H$  en el caso de o1, y respectivamente  $R^8 = -CH_2-CH_2-OH$  en el caso de o2,  $M = H^+$ ,  $Na^+$ ; % en moles significa el valor de % en moles de las unidades estructurales individuales **m**, **n**, **o**, referido a la cantidad total de moles de las unidades estructurales de **A**, **B** y **C** en el polímero final.

2. Ensayos con cemento

10 La actividad de los polímeros conformes al invento se ensayó con un cemento

A 200 g de un cemento (Schweizer CEM I 42,5) se les añadieron en el transcurso de 30 segundos 61 g de agua de amasadura, en la que se habían disuelto 1,33 g de una solución acuosa al 30 % de un polímero **P-1 - P-6**, conforme al invento o de un polímero de comparación **V-1**, **V-2**, **V-3** o **V-4** y se mezclaron en un mezclador de caudal libre durante 2 minutos. El tiempo total de mezclado en húmedo fue de 2 minutos. El índice de agua/cemento (índice de a/c) fue de 0,3.

15 El grado de propagación de las composiciones de cemento **ZZ-P-1 - ZZ-P-6**, **ZZ-V-1**, **ZZ-V-2**, **ZZ-V-3** y **ZZ-V-4** así preparadas se midió llenando un cilindro (con una altura de 50 mm y un diámetro de 50 mm) con la composición de cemento y levantando el cilindro cuidadosamente después de 10 segundos. El diámetro de la resultante torta de composición de cemento se midió por medio de un calibre a colisa y se indicó como grado de propagación.

20 Esta medición se repitió después de 180 min y 240 min. Precedentemente, la composición de cemento se mezcló en cada caso durante 15 segundos.

N°	Agente aditivo	ABM (mm) después de		
		2 min	180 min	240 min
<b>ZZ-P-1</b>	<b>P-1</b>	156	150	145
<b>ZZ-P-2</b>	<b>P-2</b>	182	185	185
<b>ZZ-P-2</b>	<b>P-3</b>	165	180	174
<b>ZZ-P-4</b>	<b>P-4</b>	70	147	147
<b>ZZ-P-5</b>	<b>P-5</b>	202	190	190
<b>ZZ-P-6</b>	<b>P-6</b>	186	190	192
<b>ZZ-V-1</b>	<b>V-1</b>	114	146	140
<b>ZZ-V-2</b>	<b>V-2</b>	202	160	140
<b>ZZ-V-2</b>	<b>V-3</b>	50	50	50
<b>ZZ-V-2</b>	<b>V-4</b>	50	n.d.	n.d.

Tabla 2: Grado de propagación (ABM) n.d. = no determinado.

25 Los resultados presentados en la Tabla 2 muestran que los polímeros conformes al invento tienen unas sobresalientes propiedades licuadoras en comparación con los polímeros **V-1** y **V-3** habituales así como con unos polímeros que se habían preparado a una temperatura de 80°C hasta 85°C (**V-2**) o unos polímeros que tenían una cantidad demasiado alta de la unidad estructural **C** de la Fórmula (III) (**V-4**).

Esto lo muestran, entre otros, los valores del grado de propagación a los 180 min y respectivamente a los 240 min, después de una adición de agua a la composición de cemento que contenía un correspondiente polímero. Unos resultados especialmente buenos para la licuación al poco tiempo (2 min) después de la adición de agua, se

consiguen en unas composiciones de cemento, cuando el polímero como radical  $\mathbf{R}^8$  tiene  $\text{H}^+$  y/o  $\text{Na}^+$ . Además, puede observarse que el efecto de licuación permanece estable durante un prolongado período de tiempo. Cuando el polímero tiene como radical  $\mathbf{R}^8$  un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de C, esto conduce a un efecto licuador creciente a lo largo del tiempo (**P-4**).

5

REIVINDICACIONES

1.- Un polímero **P** que comprende:

a. **m** % en moles de por lo menos una unidad estructural **A** de la fórmula (I);



5 b. **n** % en moles de por lo menos una unidad estructural **B** de la fórmula (II);

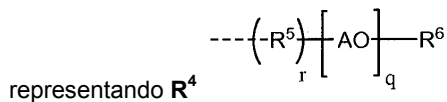


c. **o** % en moles de por lo menos una unidad estructural **C** de la fórmula (III);



y eventualmente

10 d. **p** % en moles de por lo menos una unidad estructural **D** adicional, representando **R<sup>1</sup>** y **R<sup>2</sup>** en este caso, independientemente uno de otro, en cada caso COO<sup>M</sup> o COOR<sup>4</sup>, representando **R<sup>3</sup>** H o CH<sub>3</sub>, en particular H,

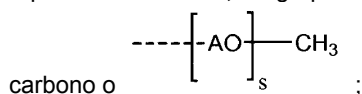


representando **R<sup>5</sup>** un grupo alquileo con 1 hasta 6 átomos de C,

15 representando **R<sup>6</sup>** H, un grupo alquilo, de manera preferida con 1 hasta 20 átomos de C, un grupo alquilarilo, de manera preferida con 7 hasta 20 átomos de C,

representando **R<sup>7</sup>** H o CH<sub>3</sub>,

representando **R<sup>8</sup>** **M**, un grupo alquilo con 1 hasta 6 átomos de C, un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de



20 representando cada uno de los sustituyentes **A**, independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C2 hasta C4, representando el índice **q** un valor de 2 hasta 300, en particular de 2 hasta 50, representando el índice **r** un valor de 0 hasta 1 y representando el índice **s** un valor de 1 hasta 5;



significando **M** = un catión, de manera preferida  $H^+$ , un ion de un metal alcalino, un ion de un metal alcalino-térreo, un ion de un metal di- o tri-valente,  $NH_4^+$  o un amonio orgánico, de manera particularmente preferida  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++/2}$ ,  $Mg^{++/2}$ ,  $NH_4^+$  o un amonio orgánico,

significando **m, n, o, p'** independientemente unos de otros, unas cifras, significando la suma  $m+n+o+p = 100$ , y

5  $m > 0$ ,  $n > 0$ ,  $o > 0$  y  $p \geq 0$  y

siendo

$m = 10 - 80$ ,

$n = 10 - 50$ ,

$o = 10 - 50$ ,

10  $p = 0 - 20$ .

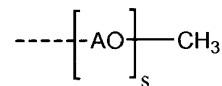
2. Un polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero **P** tiene un peso molecular medio numérico  $M_n$  de 15.000-50.000 g/mol.

3. Un polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que en el caso del polímero **P** son:

$m = 40 - 50$ ,  $n = 30 - 40$ ,  $o = 17,5 - 30$ , en particular  $o = 20 - 25$  y  $p = 0 - 5$ , en particular  $p = 0$ .

15 4. Un polímero **P** de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que **R<sup>8</sup>** representa **M**.

5. Un polímero **P** de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que **R<sup>8</sup>** representa un grupo



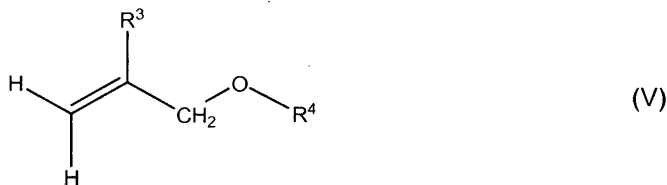
alquilo con 1 hasta 6 átomos de C, un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de C, o particular un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de C.

6. Un procedimiento que comprende la etapa de la polimerización por radicales de:

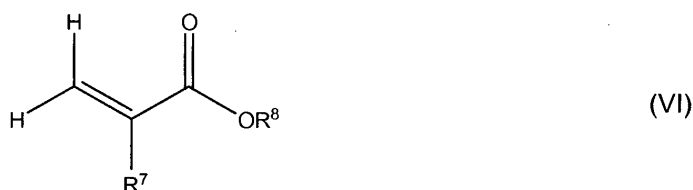
20 i)  $m'$  % en moles de por lo menos un compuesto **A'**, que es un anhídrido de ácido maleico o de un compuesto de la fórmula (IV)



ii)  $n'$  % en moles de por lo menos un compuesto **B'**, de la fórmula (V):



25 iii)  $o'$  % en moles de por lo menos un compuesto **C'**, de la fórmula (VI)

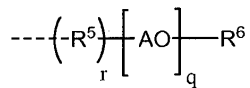


y eventualmente

iv)  $p'$  % en moles de por lo menos otro compuesto  $D'$ ;

representando  $R^1$  y  $R^2$  en este caso, independientemente uno de otro, en cada caso  $COO^M$  o  $COOR^4$ ,

representando  $R^3$  H o  $CH_3$ ,



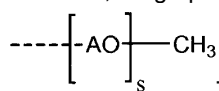
representando  $R^4$

5 representando  $R^5$  un grupo alquileo con 1 hasta 6 átomos de C,

representando  $R^6$  H, un grupo alquilo, de manera preferida con 1 hasta 20 átomos de C, un grupo alquilarilo, de manera preferida con 7 hasta 20 átomos de C,

representando  $R^7$  H o  $CH_3$ , en particular H,

representando  $R^8$   $M$ , un grupo alquilo con 1 hasta 6 átomos de C, un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 6 átomos de



10 carbono o

representando cada uno de los sustituyentes  $A$ , independientemente unos de otros, un grupo alquileo de C2 hasta C4, representando el índice  $q$  un valor de 2 hasta 300, en particular de 2 hasta 50, representando el índice  $r$  un valor de 0 hasta 1 y representando el índice  $s$  un valor de 1 hasta 5;

15 significando  $M$  = un catión, de manera preferida  $H^+$ , un ion de un metal alcalino, un ion de un metal alcalino-térreo, un ion de un metal di- o tri-valente,  $NH_4^+$  o un amonio orgánico, de manera particularmente preferida  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++/2}$ ,  $Mg^{++/2}$ ,  $NH_4^+$  o un amonio orgánico,

significando  $m'$ ,  $n'$ ,  $o'$ ,  $p'$ , independientemente unos de otros, unas cifras, significando la suma  $m'+n'+o'+p' = 100$ , y  $m' > 0$ ,  $n' > 0$ ,  $o' > 0$  y  $p' \geq 0$ ; y

siendo

20  $m = 10 - 80$ ,

$n = 10 - 50$ ,

$o = 10 - 50$ ,

$p = 0 - 20$ ;

25 en presencia de un agente iniciador para polimerizaciones por radicales a una temperatura de reacción de 10°C hasta 50°C, de manera preferida de 15°C hasta 35°C.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que en el caso del agente iniciador para polimerizaciones por radicales se trata de un agente iniciador basado en un sistema redox.

30 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el agente iniciador basado en un sistema redox comprende un agente reductor y un agente formador de radicales, estando seleccionado el agente reductor entre el conjunto que se compone de hidroximetanosulfonato de sodio (Rongalit), sulfitos de metales alcalinos, metabisulfitos, ácido ascórbico y ceto-enoles y el agente formador de radicales es de manera preferida un compuesto peroxídico.

35 9. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 - 8, caracterizado por que la proporción de  $m'$  es = 40 - 50 % en moles, la de  $n'$  es = 30 - 40 % en moles, la de  $o'$  es = 17,5 - 30 % en moles, en particular  $o'$  es = 20 - 25 % en moles y  $p'$  es = 0 - 5 % en moles, en particular  $p'$  es = 0 % en moles.

10. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 - 9, caracterizado por que la polimerización por radicales se lleva a cabo a un pH de 2 - 4.

11. Utilización de por lo menos un polímero  $P$  de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 - 5 para el mejoramiento de la elaborabilidad de unas composiciones que fraguan por medios hidráulicos.

40 12. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que el grado de propagación de la composición que fragua por medios hidráulicos, medido de acuerdo con la norma EN 1015-3, disminuye durante el período de tiempo de 240 minutos después de una adición de agua, en menos que un 10 %.

13. Composición que fragua por medios hidráulicos que contiene por lo menos un polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 - 5.

5 14. Procedimiento para la preparación de una composición que fragua por medios hidráulicos con una elaborabilidad mejorada, siendo mezclados un agente aglutinante que fragua por medios hidráulicos, agua y un polímero **P** de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 - 5.