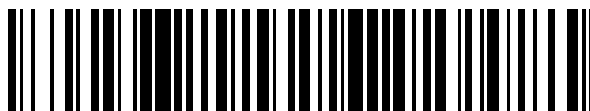


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 265**

51 Int. Cl.:

C08G 63/676 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 24/28 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010** **E 10730790 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014** **EP 2454310**

54 Título: **Mezclas que contienen compuestos oligoméricos o poliméricos ramificados, su preparación y uso**

30 Prioridad:

15.07.2009 EP 09165572

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

15.04.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

HERTH, GREGOR;
HABERECHT, MONIKA;
FOGEL, YULIA;
LOPEZ VILLANUEVA, FRANCISCO JAVIER y
BRUCHMANN, BERND

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 455 265 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

Mezclas que contienen compuestos oligoméricos o poliméricos ramificados, su preparación y uso

La presente invención se refiere a mezclas que contienen

- (A) al menos un aglutinante hidráulico o latentemente hidráulico,
(B) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante reacción de

(α1) al menos un comonómero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino o

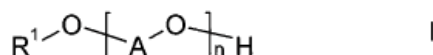
(α2) al menos un (co)polímero de al menos un comonómero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino con

(β) al menos un compuesto oligomérico o polimérico que puede obtenerse mediante reacción de

(a) al menos un ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido o éster con

(b) al menos un alcohol al menos trifuncional y

(c) al menos un compuesto de fórmula general I



en la que las variables se definen tal como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo C₁-C₄,

A es igual o distinto y se selecciona de alquileno C₂-C₆,

n se encuentra en el intervalo de 4 a 40, y

(d) eventualmente al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula.

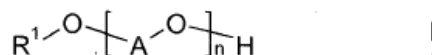
Además, la presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de mezclas de acuerdo con la invención y su uso.

Además, la presente invención se refiere a compuestos oligoméricos o poliméricos (β') que pueden obtenerse mediante reacción de

(a) al menos un ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido o éster con

(b) al menos un alcohol al menos trifuncional y

(c) al menos un compuesto de fórmula general I



en la que las variables se definen tal como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo C₁-C₄,

A es igual o distinto y se selecciona de alquileno C₂-C₆,

n se encuentra en el intervalo de 4 a 40,

(d) eventualmente al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula,

seleccionándose el alcohol al menos trifuncional (b) de trioles C₃-C₈ que pueden estar alcoxilados con óxido de alquileno (e), seleccionándose el óxido de alquileno (e) de óxido de alquileno C₃-C₆, y a un procedimiento para la preparación de compuestos poliméricos u oligoméricos de acuerdo con la invención (β'). Además, la presente invención se refiere a copolímeros (B).

Como materiales de construcción pueden usarse numerosas mezclas. Para ello se mezclan agua y aglutinantes hidráulicos o latentemente hidráulicos con uno o varios coadyuvantes que, por ejemplo, mejoran la capacidad de flujo o las propiedades de absorción de agua dependientes del tiempo. Como coadyuvantes pueden usarse polímeros orgánicos tales como por ejemplo poliacrilatos. También se propuso ya usar polímeros superabsorbentes (superabsorbedores) que se conocen por otras aplicaciones tales como por ejemplo pañales.

Por superabsorbedores se entiende por regla general polielectrolitos reticulados, de alto peso molecular, aniónicos o

cati6nicos que pueden obtenerse mediante polimerizaci6n por radicales de compuestos vinilicos etil6nicamente insaturados adecuados y medidas de secado posteriores de los cop6limeros obtenidos. En contacto con agua o sistemas acuosos se forma un hidrogel con hinchamiento y absorci6n de agua, pudi6ndose absorber un m6ltiplo del peso del cop6l6mero en forma de polvo. Por hidrogeles se entiende geles que contienen agua a base de pol6meros hidr6filos, sin embargo insolubles en agua, que est6n reticulados y por consiguiente se encuentran como redes tridimensionales.

Los superabsorbentes que se usan en productos higi6nicos tales como por ejemplo pa6ales deben absorber humedad lo m6s r6pidamente posible, de lo contrario se "vaciar6n" y no se producir6 la acci6n deseada.

Para las aplicaciones en el sector qu6mico de construcci6n y en particular en morteros secos y hormig6n esto significa, sin embargo, que ya durante la fase de amasado (mezcla del mortero seco en agua) se conseguir6 la capacidad de absorci6n completa del pol6mero superabsorbente, lo que en muchos casos no se desea; el agua de amasado ya no est6 a disposici6n as6 para el ajuste de la consistencia (reolog6a). Existen algunas aplicaciones para morteros secos (por ejemplo como mortero para juntas) u hormigones (fabricaci6n de piezas prefabricadas de hormig6n), en las que tras su introducci6n en la junta o en el molde de la pieza prefabricada se desea un aumento brusco de la viscosidad (a continuaci6n denominado salto de reolog6a). El mortero para juntas debe poder introducirse a este respecto f6cilmente en la junta, al tiempo que finalmente debe ser r6gido y estable de forma en la junta. Un hormig6n para la industria de piezas prefabricadas debe poder introducirse f6cilmente en el molde, sin embargo debe presentar despu6s de la manera m6s r6pida posible una consistencia s6lida para que pueda desencofrarse r6pidamente.

Generalmente, la viscosidad de un material de construcci6n preparado con agua depende del contenido en agua de la matriz de cemento. El contenido en agua se describe mediante el valor de agua/cemento. Cuanto m6s alto sea 6ste, m6s baja es la viscosidad del material de construcci6n. Con respecto a los hidrogeles ya mencionados se aplica que el hidrogel formado por el cop6l6mero superabsorbente mediante absorci6n de agua debe presentar proporciones en lo posible poco solubles en agua para no influir negativamente en las propiedades reol6gicas de las mezclas de material de construcci6n.

Otro problema en las mezclas de material de construcci6n es una exudaci6n que comienza con el tiempo; es decir se separa agua de la mezcla de material de construcci6n amasada, se acumula en la superficie y flota por encima. Esta exudaci6n es generalmente indeseada, dado que igualmente se retira el agua de amasado necesaria para la hidrataci6n de la mezcla de material de construcci6n. En muchas aplicaciones, el agua evaporada deja una costra salina fea que generalmente es indeseable.

Para aplicaciones de morteros secos, tales como por ejemplo morteros para juntas y masas niveladoras para suelos, es igualmente deseable un proceso de fraguado acelerado. Durante el procesamiento en la junta o en el suelo es deseable una viscosidad baja, en la junta 6sta debe aumentar entonces r6pidamente para que quede la forma. Cuanto antes sea 6ste el caso, antes pueden lavarse las baldosas colocadas sin que a este respecto la junta se elimine por lavado de nuevo. Esto representar6 para el usuario una clara facilidad, dado que los restos de mortero podr6an eliminarse m6s f6cilmente de las juntas, sin dejar estr6as de cemento o atacar la superficie de la baldosa.

Hasta ahora se ajusta este perfil de procesamiento mediante una mezcla de cemento portland (CP) y cemento de arcilla (CA). Para que, a decir verdad, pueda ajustarse el perfil reol6gico deseado, sin embargo se producen otras dificultades. Generalmente, una formulaci6n de CP/CA es dif6cil de ajustar y menos segura que una formulaci6n de CP pura, es decir oscilaciones de materia prima o ligeras desviaciones en la composici6n tienen grandes consecuencias. En la mayor parte de las formulaciones de CP/CA debe a6adirse adem6s Li_2CO_3 , lo que es un generador de costes esencial para estos productos. Otro gran problema en la aplicaci6n es la baja estabilidad en almacenamiento. Se produce concretamente durante el almacenamiento un desplazamiento del perfil reol6gico, lo que no se desea.

En muchos casos, los formuladores de morteros secos dar6an preferencia a sistemas de CP puros, de modo que los pol6meros superabsorbentes con una acci6n de hinchamiento lo m6s retrasada posible puedan representar un componente importante para formulaciones futuras.

Para masas niveladoras es econ6micamente muy importante la gran resistencia inicial anteriormente discutida. Cuanto m6s alta sea la resistencia inicial, m6s r6pidamente pueden aplicarse las otras capas sobre un suelo. Sin embargo es necesario un m6nimo de agua de amasado para conseguir la capacidad de flujo necesaria de una masa niveladora. Esto va unido dif6cilmente con la gran resistencia inicial deseada, dado que 6sta depende, tal como se ha descrito anteriormente, del valor a/c. Por consiguiente ser6a deseable tambi6n en este caso una concentraci6n de la disoluci6n de poros tras la aplicaci6n. Un problema que se produce con frecuencia en la pr6ctica es tambi6n en este caso el exudado descrito anteriormente. 6ste se produce con frecuencia en las primeras horas tras el procesamiento. El agua se evapora en la superficie y deja un aspecto superficial feo (incrustaci6n).

En la industria de piezas prefabricadas de hormig6n existe actualmente una alta presi6n de costes. Un componente esencial de la estructura de costes es el tiempo de permanencia en el encofrado. Cuanto m6s r6pidamente pueda extraerse la pieza prefabricada del encofrado m6s favorable es la fabricaci6n. Se entiende por s6 mismo que esto

puede realizarse sólo cuando el cuerpo moldeado presenta una cierta estabilidad. Para el relleno del molde se requiere una viscosidad lo más baja posible, mientras que a continuación en el molde se desea una viscosidad más bien alta del hormigón. Sería ideal, por tanto, un salto de reología de la mezcla de material de construcción no endurecido en el encofrado. La consistencia de un hormigón para la industria de piezas prefabricadas depende de nuevo del valor agua-cemento (valor a/c); cuanto más alto sea el valor a/c más baja es la viscosidad. Además se ajusta la consistencia mediante el uso de agentes de flujo.

En este punto se remite a los siguientes documentos:

El documento US 5.837.789 describe un polímero reticulado que se usa para la absorción de líquidos acuosos. Este polímero está constituido por monómeros parcialmente neutralizados con grupos ácido monoetilénicamente insaturados y eventualmente otros monómeros que están copolimerizados con el primer grupo constructivo. Se describe además un procedimiento para la preparación de estos polímeros, en el que en primer lugar se polimerizan los respectivos componentes de partida para dar un hidrogel con ayuda de una polimerización en disolución o en suspensión. El polímero así obtenido puede reticularse en su superficie posteriormente, lo que debería realizarse preferentemente a temperaturas elevadas.

El documento US 6.603.056 B2 describe partículas de gel con propiedades superabsorbentes que están compuestas por varios componentes. Las partículas de gel comprenden al menos una resina que puede absorber disoluciones acuosas ácidas y al menos una resina que puede absorber disoluciones acuosas básicas. Cada partícula contiene además al menos un microdominio de la resina ácida que se encuentra en contacto directo con un microdominio de la resina básica. El polímero superabsorbente así obtenido se caracteriza por una conductividad definida en disoluciones salinas y además por una capacidad de absorción definida en condiciones de presión.

El documento US 2006/0054056 describe un procedimiento para la preparación de productos de hormigón con una tendencia reducida a eflorescencia. En este contexto, los polímeros que absorben agua encuentran una aplicación especial. Estos componentes absorbentes se añaden a la mezcla de hormigón en forma de polvo, como líquido o como granulado. En relación con los componentes que absorben agua se mencionan en particular espesantes orgánicos tales como por ejemplo celulosa y sus derivados, sin embargo también poli(alcohol vinílico) y poli(acrilamidas así como poli(óxidos de etileno). Sin embargo se tienen en cuenta también poli(acrilatos superabsorbentes modificados con almidón y éteres de celulosa insolubles, que pueden hincharse con agua y reticulados transversalmente así como además polímeros de monovinilideno sulfonados, polímeros de acrilamida de Mannich y sales de polidimetildialilamonio.

Por el documento WO 2004/020503 se conocen poliésteres híper-ramificados solubles en agua. Muchos poliésteres solubles en agua exudan de nuevo, sin embargo, por regla general de las construcciones, tales como por ejemplo mampostería, tras algún tiempo, por ejemplo tras un año y por tanto no son adecuados por regla general como coadyuvantes para materiales de construcción.

El documento CH 629 232 A5 describe un poliéster insaturado que puede obtenerse mediante reacción de anhídrido maleico, un diol y pentaeritritol y su uso en aglutinantes hidráulicos.

Por tanto existía el objetivo de proporcionar mezclas que presentaran una capacidad de flujo especialmente buena o pudieran conseguir buenas capacidades de flujo y además un buen comportamiento de absorción de agua dependiente del tiempo en materiales de construcción. Existía además el objetivo de proporcionar copolímeros que fueran especialmente adecuados como aditivo en materiales de construcción y existía el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de copolímeros de este tipo.

De manera correspondiente a esto se encontraron las mezclas definidas anteriormente, designadas de manera abreviada también como mezclas de acuerdo con la invención. Las mezclas de acuerdo con la invención comprenden

- (A) al menos un aglutinante hidráulico o latentemente hidráulico,
- (B) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante reacción de

($\alpha 1$) al menos un comonómero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino, denominado de manera abreviada comonómeros ($\alpha 1$) o

($\alpha 2$) al menos un (co)polímero de al menos un comonómero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino, denominado de manera abreviada (co)polímero ($\alpha 2$) con

(β) al menos un compuesto oligomérico o polimérico, denominado de manera abreviada también oligómero (β) o polímero (β), que se caracteriza más a continuación.

Por aglutinantes hidráulicos se entiende a este respecto aquellas sustancias preferentemente inorgánicas que pueden endurecerse al aire y bajo agua. Por aglutinantes latentemente hidráulicos se entiende aquellas sustancias preferentemente inorgánicas que pueden endurecerse en presencia al menos de otro material de construcción como cal, y concretamente al aire y bajo agua. Los aglutinantes hidráulicos y latentemente hidráulicos se designan en el

contexto de la presente invención también de manera abreviada como aglutinantes (A).

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el aglutinante (A) de cemento, cal, yeso, semihidrato, anhidrita, cenizas volantes, cenizas volcánicas tales como por ejemplo puzolana, además trass y escoria de alto horno.

- 5 Las mezclas de acuerdo con la invención contienen además al menos un copolímero (B). En caso del copolímero (B) se trata preferentemente de un superabsorbedor, también denominado polímero superabsorbente (B) o superabsorbedor (B).

El copolímero (B) puede obtenerse mediante reacción de

- 10 (α1) al menos un comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino, en particular grupos NH₂ (variante 1) o
 (α2) al menos un (co)polímero de al menos un comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino, en particular grupos NH₂ (variante 2) con
 15 (β) al menos un compuesto oligomérico o polimérico (β).

Las dos variantes 1 y 2 mencionadas anteriormente se diferencian principalmente en el modo o la posición de la incorporación del compuesto oligomérico o polimérico (β) en el copolímero (B).

- En el contexto de la presente invención, los polímeros superabsorbentes (B) se basan preferentemente en compuestos etilénicamente insaturados, preferentemente seleccionados de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y monómeros de ácido sulfónico etilénicamente insaturados así como sales y derivados, en particular ésteres metílicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y monómeros de ácido sulfónico etilénicamente insaturados, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido β-cianoacrílico, ácido β-metilacrílico (ácido crotonico), ácido α-fenilacrílico, ácido β-acriloxipropiónico, ácido sórbico, ácido α-clorosórbico, ácido 2'-metilisocrotonico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, tricarboxietileno, anhídrido itacónico, anhídrido maleico o mezclas de los mismos. Se prefieren muy especialmente ácido (met)acrílico y ácido maleico.

- 30 Son ejemplos de monómeros con grupos ácido sulfónico adecuados acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS).

- 35 Son ejemplos de monómeros con grupos hidroxialquilo adecuados dioles alifáticos esterificados una vez con ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados. Son ejemplos de dioles alifáticos etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-hexanodiol y 1,10-decanodiol. Los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados adecuados son ácido crotonico y en particular ácido (met)acrílico. Ciertos ejemplos de monómeros especialmente adecuados con grupos hidroxialquilo son acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y metacrilato de 4-hidroxibutilo.

Son ejemplos de monómeros con grupos nitrilo adecuados acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

- 40 Son ejemplos de monómeros con grupos amino adecuados aquellos con grupos amino primarios, secundarios y preferentemente terciarios, en particular aquellos con un grupo amino terciario por molécula, así como con un grupo amida de ácido carboxílico. Son ejemplos preferentes ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que contienen grupos amino. Se prefieren especialmente (met)acrilato de terc-butilaminoetilo, (met)acrilato de terc-butilaminopropilo y en particular (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y acrilato de N,N-dietilaminoetilo.

- 45 Los monómeros con grupos amino especialmente adecuados se seleccionan de acrilamida y derivados de acrilamida, preferentemente acrilamidas alquilsustituidas o derivados aminoalquilsustituidos de la acrilamida o de la metacrilamida y de manera especialmente preferente de acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida o mezclas de los mismos.

Preferentemente, el copolímero (B) contiene acrilamida polimerizada.

- 55 En una forma de realización de la presente invención, el superabsorbedor (B) contiene al menos uno, preferentemente al menos dos reticuladores polimerizados. Por reticuladores se entiende a continuación aquéllos comonomeros que pueden enlazar entre sí al menos dos cadenas poliméricas, por ejemplo porque presentan dos dobles enlaces etilénicos polimerizables por molécula. El propio superabsorbedor forma entonces una red que

puede hincharse con agua, sin embargo insoluble en agua.

En una forma de realización de la presente invención se seleccionan reticuladores del grupo de los reticuladores estables frente a la hidrólisis y del grupo de los reticuladores lábiles frente a la hidrólisis. Por un reticulador estable frente a la hidrólisis debe entenderse un reticulador que (incorporado en la red) mantiene su acción reticulante de manera independiente del valor de pH. Por tanto, los puntos de enlace de la red no pueden romperse mediante una modificación del valor de pH del medio de hinchamiento. A diferencia de esto se encuentran reticuladores lábiles frente a la hidrólisis que (incorporados en la red) pueden perder su acción reticulante mediante una modificación del valor de pH. Ciertos ejemplos son reticuladores de di(met)acrilato que pierden su acción reticulante por hidrólisis de ésteres alcalina.

Son posibles reticuladores estables frente a la hidrólisis N,N'-metilenbis(met)acrilamida y monómeros que presentan más de un grupo maleimida por molécula tales como hexametenbismaleimida; monómeros que presentan más de un grupo viniléter por molécula tales como etilenglicoldiviniléter, trietilenglicoldiviniléter y/o ciclohexanodioldiviniléter, por ejemplo ciclohexano-1,4-dioldiviniléter. También pueden usarse compuestos de alilamino- o alilamonio con más de un grupo alilo, tales como trialilamina y/o sales de tetraalilamonio. A los reticuladores estables frente a la hidrólisis pertenecen también los éteres de alilo, tales como tetraaliloxietano y trialiléter de pentaeritritol.

Del grupo de los monómeros que presentan más de un grupo vinilaromático se mencionan divinilbenceno e isocianurato de trialilo.

Se prefiere cuando como reticuladores estables frente a la hidrólisis se usan al menos un representante de la serie N,N'-metilenbisacrilamida, N,N'-metilenbismetacrilamida o monómeros con al menos un grupo maleimida por molécula, preferentemente hexametenbismaleimida, monómeros con más de un grupo viniléter por molécula, preferentemente etilenglicoldiviniléter, trietilenglicoldiviniléter, ciclohexanodioldiviniléter, compuestos de alilamino- o alilamonio con más de un grupo alilo, preferentemente trialilamina o una sal de tetraalilamonio tal como cloruro de tetraalilamonio, o aliléteres con más de un grupo alilo, tal como tetraaliloxietano y trialiléter de pentaeritritol, o monómeros con grupos vinilaromáticos, preferentemente divinilbenceno e isocianurato de trialilo, o diaminas, triaminas, tetraaminas o aminas superiores, preferentemente etilendiamina y dietilentriamina.

Reticuladores lábiles frente a la hidrólisis pueden ser: monómeros con múltiple funcionalidad (met)acrilato, tales como diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de bisfenol-A etoxilado, dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de ciclopentadieno, triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato y/o trimetacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato; monómeros que presentan por molécula más de un grupo éster vinílico o éster alílico con correspondiente ácido carboxílico tales como éster divinílico de ácidos policarboxílicos, éster dialílico de ácidos policarboxílicos, por ejemplo tereftalato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, trimelitato de trivinilo, adipato de divinilo y/o succinato de dialilo.

Como representantes preferentes de los reticuladores lábiles frente a la hidrólisis se polimerizan compuestos seleccionados de la serie de los di-, tri- o tetra(met)acrilatos, tales como di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,2-butilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de bisfenol-A etoxilado, dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de ciclopentadieno, triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato y/o trimetacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, de los monómeros que presentan más de un grupo éster vinílico o éster alílico con correspondientes ácidos carboxílicos tales como ésteres divinílicos de ácidos policarboxílicos, ésteres dialílicos de ácidos di- o policarboxílicos, por ejemplo tereftalato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, trimelitato de trivinilo, adipato de divinilo y/o succinato de dialilo o al menos un representante de los compuestos con al menos un doble enlace vinílico o alílico y al menos un grupo epoxi tales como acrilato de glicidilo, alilglicidiléter o de los compuestos con más de un grupo epoxi tales como éter diglicídico de etilenglicol, éter diglicídico de dietilenglicol, éter diglicídico de polietilenglicol, éter diglicídico de polipropilenglicol o de los compuestos con al menos un doble enlace vinílico o alílico y al menos un grupo (met)acrilato tal como acrilato de polietilenglicolmonoaliléter o metacrilato de polietilenglicolmonoaliléter.

Otros reticuladores que contienen grupos funcionales tanto de la clase de los reticuladores lábiles frente a la hidrólisis como de los reticuladores estables frente a la hidrólisis deben pertenecer entonces a los reticuladores lábiles frente a la hidrólisis cuando forman como máximo un punto de reticulación estable frente a la hidrólisis. Son ejemplos típicos de tales reticuladores acrilato de polietilenglicolmonoaliléter y metacrilato de

polietilenglicolmonoaliléter.

Además de los reticuladores con dos o más dobles enlaces etilénicos por molécula son adecuados también aquéllos que contienen únicamente uno o ningún doble enlace, en cambio sin embargo otros grupos funcionales que pueden reaccionar con otros comonomeros de superabsorbedores (B) y conducen durante el procedimiento de preparación de superabsorbedores (B) a puntos de reticulación. Son grupos funcionales especialmente adecuados sobre todo grupos epoxi y grupos amino nucleófilos, es decir primarios o secundarios estéricamente sustituidos de manera no compleja. Son ejemplos de tales reticuladores con un doble enlace etilénico acrilato de glicidilo, éter alilglicídico. Son ejemplos de reticuladores sin doble enlace diaminas nucleófilas tales como etilendiamina, triaminas tales como dietilentriamina, compuestos con cuatro o más grupos amino nucleófilos por molécula, o diepóxidos tales como éter diglicídico de etilenglicol, éter diglicídico de dietilenglicol, éter diglicídico de polietilenglicol y éter diglicídico de polipropilenglicol.

En la preparación de superabsorbedores (B) se usan habitualmente en total altas cantidades de reticulador de modo que se produzca una red de malla muy estrecha. Con ello, el superabsorbedor (B) presenta una capacidad de absorción sólo baja tras breves tiempos (entre 5 y 10 minutos con respecto al hinchamiento definitivo tras la hidrólisis de todos los puntos de reticulación).

En una forma de realización de la presente invención se polimerizan en el intervalo del 0,01 % al 1,0 % en mol, preferentemente del 0,03 % al 0,7 % en mol y de manera especialmente preferente del 0,05 % al 0,5 % en mol de reticulador(es) estable(s) frente a la hidrólisis, respectivamente con respecto al superabsorbedor (B).

En una forma de realización de la presente invención se polimerizan en el intervalo del 0,1 % al 10,0 % en mol, preferentemente del 0,3 % al 7 % en mol y de manera especialmente preferente del 0,5 % al 5,0 % en mol de reticulador(es) lábil(es) frente a la hidrólisis, con respecto al superabsorbedor total (B).

Se prefiere que se polimerice más de reticulador(es) lábil(es) frente a la hidrólisis que de reticulador(es) estable(s) frente a la hidrólisis.

Los oligómeros (β) o polímeros (β) polimerizados actúan como reticuladores lábiles frente a la hidrólisis.

En una forma de realización de la presente invención, los grupos ácido en el copolímero (B) están neutralizados al menos parcialmente, preferentemente de manera completa, por ejemplo con iones de metal alcalino, en particular con Na^+ , o con Mg^{2+} , Ca^{2+} , amonio o con una o varias aminas. La neutralización puede realizarse con sales básicas, por ejemplo con ayuda de hidróxido de sodio, potasio, calcio o magnesio, de carbonato de sodio, potasio, calcio o magnesio, además con amoníaco, con alquilamina $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ primaria, secundaria o terciaria, con alcanolamina $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, con cicloalquilamina $\text{C}_5\text{-C}_8$ y/o con arilamina $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, pudiendo presentar las aminas mencionadas anteriormente uno o varios grupos alquilo ramificados o no ramificados con 1 a 8 átomos de carbono.

Los superabsorbedores (B) pueden contener además uno o varios comonomeros adicionales, en particular uno o varios comonomeros no iónicos polimerizados. Los comonomeros adicionales adecuados son lactamas de vinilo tales como N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama y éteres vinílicos tales como monoviniléter de metilpolietilenglicol (350 a 3000), o aquéllos que se derivan de hidroxibutylviniléter tales como viniloxi-butiléter de polietilenglicol (500 a 5000), viniloxi-butiléter de polietilenglicol-propilenglicol en bloque (500 a 5000), teniéndose en cuenta también mezclas.

En una forma de realización de la presente invención en caso del superabsorbedor (B) se trata de un copolímero no soluble en agua, es decir la solubilidad en agua a 25 °C en agua destilada (valor de pH en el intervalo de 6 a 7) se encuentra por debajo de 1 g/l.

En una forma de realización de la presente invención el superabsorbedor (B) contiene al menos dos de los comonomeros mencionados anteriormente polimerizados, por ejemplo ácido (met)acrílico y al menos un reticulador estable frente a la hidrólisis.

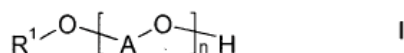
En una forma de realización de la presente invención el superabsorbedor (B) contiene al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y al menos un éster de ácido (met)acrílico de alcoholes que contienen grupos amino de manera incorporada, preferentemente hasta el 5 % en peso de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y hasta el 30 % en peso de éster de ácido (met)acrílico de alcoholes que contienen grupos amino.

El superabsorbedor (B) contiene al menos un compuesto oligomérico o polimérico (β) polimerizado, en el contexto de la presente invención designado también de manera abreviada como oligómero (β) o polímero (β). El oligómero (β) o polímero (β) puede obtenerse mediante reacción de

(a) al menos un ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido o éster, en el contexto de la presente invención denominado de manera abreviada también ácido dicarboxílico (a) o ácido policarboxílico (a) o anhídrido o éster de ácido dicarboxílico (a) o ácido policarboxílico (a) con

(b) al menos un alcohol al menos trifuncional, en el contexto de la presente invención denominado también de manera abreviada alcohol (b) y

(c) al menos un compuesto de fórmula general I



en la que las variables se definen tal como sigue:

5 R^1 se selecciona de alquilo C_1 - C_4 , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, prefiriéndose etilo y de manera especialmente preferente metilo.

A son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de alquilenos C_2 - C_6 , por ejemplo $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, en particular $-CH_2-CH_2-$.

10 n se encuentra en el intervalo de 4 a 40, preferentemente de 10 a 20. A este respecto, en caso de la variable n puede tratarse de un valor promedio, preferentemente el promedio en número.

15 En una forma de realización de la presente invención, el ácido dicarboxílico (a) se selecciona de ácidos di- o policarboxílicos C_4 - C_{10} etilénicamente insaturados, preferentemente de ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} monoetilénicamente insaturados, o sea ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} con un doble enlace C-C por molécula, o sus anhídridos. Ciertos ejemplos son ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido metacónico, anhídrido maleico, en particular ácido maleico y anhídrido maleico.

El ácido dicarboxílico (a) o ácido policarboxílico (a) puede estar sustituido totalmente o en un cierto porcentaje por los correspondientes ésteres, en particular ésteres mono-, di- o poli-alquílicos C_1 - C_4 , en particular por los ésteres mono- o dimetilícos o los ésteres mono- o dietílicos.

20 En una forma de realización de la presente invención, el alcohol (b) se selecciona de tri-, tetra- o polioles con 3 a 10 átomos de C por molécula, por ejemplo glicerina, butano-1,2,4-triol, n-pentano-1,2,5-triol, n-pentano-1,3,5-triol, n-hexano-1,2,6-triol, n-hexano-1,2,5-triol, n-hexano-1,3,6-triol, N,N,N-trietanolamina, trisopropilamina, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol o dipentaeritritol, bistrimetilolpropano, bistrimetiloetano, alcoholes de azúcar tales como por ejemplo mesoeritritol, treitol, sorbitol, manitol o mezclas de los alcoholes anteriores (b). Se prefieren glicerina, trimetilolpropano, trimetiloetano o pentaeritritol, se prefiere muy especialmente trimetilolpropano.

25 En una forma de realización de la presente invención, el alcohol (b) se selecciona de trioles C_3 - C_8 .

30 En una forma de realización de la presente invención el alcohol (b) se selecciona de trioles C_3 - C_8 que están alcoxilados una o varias veces con al menos un óxido de alquilenos (e). A este respecto, el óxido de alquilenos (e) se selecciona de óxido de alquilenos C_3 - C_6 , por ejemplo óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, de manera individual o como mezcla, preferentemente mezclas de óxido de propileno y óxido de butileno, de manera especialmente preferente de óxido de propileno u óxido de butileno y en particular óxido de propileno.

35 En una forma de realización de la presente invención el alcohol (b) se selecciona de trioles C_3 - C_8 que están alcoxilados una o varias veces con al menos un óxido de alquilenos (e). A este respecto, el óxido de alquilenos (e) se selecciona de óxido de alquilenos C_3 - C_6 , pudiendo estar sustituido hasta el 33 % en mol de óxido de alquilenos (e) por óxido de etileno, por ejemplo del 0,1 % al 30 % en mol, preferentemente del 1 % al 10 % en mol. A este respecto, los datos en % en mol se refieren a la proporción total de óxido de alquilenos (e).

En una forma de realización de la presente invención, el alcohol (b) se selecciona de trioles C_3 - C_8 que están alcoxilados con 1 a 30 mol de óxido de alquilenos C_3 - C_6 (e) por mol de alcohol al menos trifuncional (b), seleccionándose el óxido de alquilenos (e) de óxido de alquilenos C_3 - C_6 . A este respecto puede estar sustituido hasta el 33 % en mol de óxido de alquilenos (e) por óxido de etileno.

40 En una forma de realización de la presente invención, en caso del alcohol (b) se trata de alcohol no soluble en agua. A este respecto se entiende por "no soluble en agua" que a 25 °C en agua destilada son menos de 1 g/l solubles.

45 En una forma de realización de la presente invención, en el oligómero (β) o polímero (β) puede estar incorporado (condensado) al menos otro compuesto (d), denominado de manera abreviada también compuesto (d), por ejemplo al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula. Son ejemplos ácidos dicarboxílicos sin dobles enlaces C-C, por ejemplo ácido adípico o ácido succínico. Otros ejemplos son dioles C_2 - C_{10} , por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, neopentilglicol, N,N-dietanolamina, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y decano-1,10-diol.

50 En una forma de realización de la presente invención, el oligómero (β) o polímero (β) contiene en el intervalo del 1 % al 25 % en mol, preferentemente del 2 % al 20 % en mol, de manera especialmente preferente del 5 % al 15 % en mol de compuesto (d) incorporado, con respecto a ácido di- o policarboxílico (a).

En otra forma de realización de la presente invención, en el oligómero (β) o polímero (β) no están incorporados (condensados) otros compuestos (d).

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero (β) o polímero (β) puede tener una estructura hiper-ramificada, tal como se explica según el concepto, por ejemplo, en Sunder *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, 2499 - 2506.

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero (β) o polímero (β) puede presentar hasta veinte, preferentemente de dos a diez ramificaciones por molécula.

En una forma de realización de la presente invención, la densidad de ramificación (en inglés *degree of branching*) del oligómero (β) o polímero (β) asciende a en el intervalo de 0,1 a 1,0, preferentemente de 0,1 a 0,9 y en particular de 0,2 a 0,8. La densidad de ramificación está definida por ejemplo en H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30.

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero (β) o el polímero (β) presenta un índice de acidez en el intervalo de 10 mg de KOH/g a 200 mg de KOH/g, preferentemente de 20 mg de KOH/g a 150 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 40 mg de KOH/g a 120 mg de KOH/g, determinado según la norma DIN 53402.

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero (β) o el polímero (β) presenta un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 700 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente de 800 g/mol a 5.000 g/mol.

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero (β) o polímero (β) presenta un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 2.000 g/mol a 50.000 g/mol, preferentemente de 2.000 g/mol a 25.000 g/mol.

A este respecto se mide el peso molecular promedio M_n o M_w preferentemente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Un patrón adecuado es poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

En una forma de realización de la presente invención se usa en la preparación del oligómero (β) o polímero (β) el ácido dicarboxílico (a) o ácido policarboxílico (a) por un lado y alcohol (b) y compuesto de fórmula general I por otro lado, necesario para que la proporción molar de los grupos OH alcohólicos con respecto a los grupos COOH se encuentre en el intervalo de 1 : 2 a 2 : 1, preferentemente de 1 : 1,7 a 1,7 : 1, en particular de 1 : 1,7 a 1,3 : 1. A este respecto debe contarse un grupo anhídrido de ácido dicarboxílico como dos grupos COOH.

En una forma de realización de la presente invención se usa en la preparación del oligómero (β) o polímero (β) alcohol (b) y compuesto de fórmula general I en una proporción molar en el intervalo de 5 : 1 a 1,5 : 1, preferentemente de 3 : 1 a 1,5 : 1 y de manera muy especialmente preferente de 2,5 : 1 a 1,8 : 1.

En una forma de realización de la presente invención, el superabsorbedor (B) puede contener como grupo reticulador estable frente a la hidrólisis divinilamina o N,N'-metilenbisacrilamida incorporada.

La mezcla de acuerdo con la invención puede contener uno o varios aditivos (D), por ejemplo una o varias cargas. Son cargas inorgánicas adecuadas por ejemplo arena de cuarzo, piedra caliza en polvo, creta, mármol, arcilla, marga, óxido de aluminio, talco y/o sulfato de bario, prefiriéndose arena de cuarzo y piedra caliza en polvo. Las cargas inorgánicas pueden encontrarse preferentemente también como cargas ligeras como microesferas huecas de vidrio, tal como vidrio tipo espuma, y como alumosilicatos, tales como perlita y arlita. Se prefieren igualmente las cargas ligeras de base natural tales como por ejemplo espuma mineral, piedra pómez, ceniza volcánica y/o vermiculita expandida. Las cargas orgánicas de acuerdo con la invención son por ejemplo residuos poliméricos triturados, tales como por ejemplo de poli(cloruro de vinilo), poliestireno, polietileno, polipropileno o resinas de melamina. Las partículas de caucho y/o esferas de estiropor representan cargas orgánicas preferentes.

En una forma de realización de la presente invención, la proporción en peso de aglutinante (A) con respecto al copolímero (B) asciende a al menos 98:2, preferentemente al menos 99:1.

En una forma de realización de la presente invención, la proporción en peso de aglutinante (A) con respecto al copolímero (B) asciende como máximo a 1000:1.

En una forma de realización de la presente invención, la mezcla de acuerdo con la invención contiene en el intervalo del 94 % al 99,9 % en peso, preferentemente del 97,9 % al 99,5 % en peso de aglutinante (A), en el intervalo del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso de copolímero (B), eventualmente en total en el intervalo del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 3 % en peso de aditivo(s) (D), respectivamente con respecto a la mezcla total de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención son materiales de construcción minerales que contienen agua y al menos una mezcla de acuerdo con la invención. Los materiales de construcción minerales de acuerdo con la invención pueden prepararse, por ejemplo, mediante mezclado de agua con al menos una mezcla de acuerdo con la invención y eventualmente con arena o gravilla. Un tipo de mezclado es por ejemplo el mezclado con agitación. Otro tipo de mezclado se realiza en aparato giratorio con accesorios de interrupción de flujo, por ejemplo en una mezcladora de hormigón.

El agua usada puede presentar cualquier dureza, medida por ejemplo en °dH.

En una forma de realización de la presente invención, los materiales de construcción minerales de acuerdo con la invención presentan un contenido en sólido en el intervalo de al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso.

- 5 En otra forma de realización de la presente invención, los materiales de construcción minerales de acuerdo con la invención presentan un contenido en agua de hasta el 80 % en peso.

En una forma de realización de la presente invención, los materiales de construcción minerales de acuerdo con la invención presentan un contenido en sólido de cómo máximo el 99 % en peso.

- 10 En una forma de realización de la presente invención, en caso de mezclas de acuerdo con la invención se trata de mortero seco, preferentemente de un adhesivo para azulejos, estuco para juntas, una masilla, lechada de obturación o masa de mortero.

En una forma de realización de la presente invención, en caso de las mezclas de acuerdo con la invención se trata de una masa niveladora o un hormigón, en particular de un hormigón prefabricado.

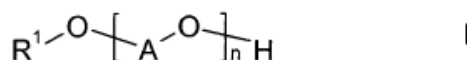
- 15 Los materiales de construcción minerales de acuerdo con la invención y las mezclas de acuerdo con la invención pueden usarse de manera especialmente buena para la fabricación de construcciones, en particular de construcciones que se fabrican usando piezas prefabricadas de hormigón. Las piezas prefabricadas de este tipo pueden fabricarse, por ejemplo, en el procedimiento *Readymix*. Los materiales de construcción minerales de acuerdo con la invención presentan un comportamiento de viscosidad muy dependiente del tiempo. En primer lugar, por ejemplo durante un espacio de tiempo en el intervalo de un minuto tras la fabricación a aproximadamente 3
20 horas, preferentemente a aproximadamente 2 horas, los materiales de construcción de acuerdo con la invención presentan un buen comportamiento de flujo. Por ejemplo, los materiales de construcción de acuerdo con la invención pueden verse de los recipientes. Además, los materiales de construcción de acuerdo con la invención pueden distribuirse, en particular extenderse con aparatos adecuados, por ejemplo con llanas.

- 25 Tras un tiempo más largo, por ejemplo al menos tres horas tras su formulación, preferentemente dos horas tras su formulación, los materiales de construcción de acuerdo con la invención se solidifican en el plazo de un breve intervalo de tiempo, por ejemplo en el plazo de 10 minutos, preferentemente en el plazo de cinco minutos, en una medida que éstos ya no pueden fluir. Entonces ya no pueden verse fuera de los recipientes, sino que por ejemplo tan sólo pueden volcarse a modo de pudín y pueden formar esencialmente placas estables de forma.

- 30 Las construcciones fabricadas con ayuda de mezclas de acuerdo con la invención o materiales de construcción minerales de acuerdo con la invención, por ejemplo casas o puentes, pueden fabricarse especialmente bien y en tiempo breve.

Otro aspecto de la presente invención son compuestos oligoméricos o poliméricos (β'), a continuación denominados también oligómeros de acuerdo con la invención (β') o polímeros de acuerdo con la invención (β'). Los oligómeros de acuerdo con la invención (β') o polímeros de acuerdo con la invención (β') pueden obtenerse mediante reacción de

- 35 (a) al menos un ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido o éster con
(b) al menos un alcohol al menos trifuncional y
(c) al menos un compuesto de fórmula general I



en la que las variables se definen tal como sigue:

- 40 R^1 se selecciona de alquilo C_1-C_4 ,
A es igual o distinto y se selecciona de alquileo C_2-C_6 ,
n se encuentra en el intervalo de 4 a 40, y

(d) eventualmente al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula,

- 45 seleccionándose el alcohol al menos trifuncional (b) de trioles C_3-C_8 que pueden estar y preferentemente están alcoxilados con óxido de alquileo (e), seleccionándose el óxido de alquileo (e) de óxido de alquileo C_3-C_6 , por ejemplo óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, de manera individual o como mezcla, preferentemente mezclas de óxido de propileno y óxido de butileno, de manera especialmente preferente de óxido de propileno o óxido de butileno y en particular óxido de propileno.

- 50 En una forma de realización de la presente invención, el ácido dicarboxílico (a) se selecciona de ácidos di- o

polycarboxílicos C_4 - C_{10} etilénicamente insaturados, preferentemente de ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} monoetilénicamente insaturados, o sea ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} con un doble enlace C-C por molécula, o sus anhídridos o sus ésteres mono- o di- o poli-alquílicos C_1 - C_4 , en particular los ésteres mono- o dimetilicos o los ésteres mono- o dietílicos. Ciertos ejemplos de ácidos dicarboxílicos (a) son ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido metacónico, anhídrido maleico, en particular ácido maleico y anhídrido maleico.

En una forma de realización de la presente invención, el alcohol (b) se selecciona de tri-, tetra- o polioles con 3 a 10 átomos de C por molécula, por ejemplo glicerina, butano-1,2,4-triol, n-pentano-1,2,5-triol, n-pentano-1,3,5-triol, n-hexano-1,2,6-triol, n-hexano-1,2,5-triol, n-hexano-1,3,6-triol, N,N,N-trietanolamina, trisopropilamina, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol o dipentaeritritol, bistrimetilolpropano, bistrimetiloletano, alcoholes de azúcar tales como por ejemplo mesoeritritol, treitol, sorbitol, manitol o mezclas de los alcoholes anteriores (b). Se prefieren glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol, se prefiere muy especialmente trimetilolpropano.

En una forma de realización de la presente invención, el alcohol (b) se selecciona de trioles C_3 - C_8 que están alcoxilados con 1 a 30 mol de óxido de alquileo C_3 - C_6 (e) por mol de alcohol al menos trifuncional (b), seleccionándose el óxido de alquileo (e) de óxido de alquileo C_3 - C_6 . A este respecto puede estar sustituido hasta el 33 % en mol de óxido de alquileo (e) por óxido de etileno.

En una forma de realización de la presente invención está sustituido hasta el 33 % en mol de óxido de alquileo (e) por óxido de etileno, por ejemplo del 0,1 % al 30 % en mol, preferentemente del 1 % al 10 % en mol. A este respecto, los datos en % en mol se refieren a la proporción total de óxido de alquileo (e).

En una forma de realización de la presente invención, en caso del alcohol (b) se trata de alcohol no soluble en agua. A este respecto se entiende por "no soluble en agua" que a 25 °C en agua destilada son menos de 1 g/l solubles

En una forma de realización de la presente invención, en el oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') puede estar incorporado (condensado) al menos otro compuesto (d), denominado de manera abreviada también compuesto (d), por ejemplo al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula. Son ejemplos ácidos dicarboxílicos sin dobles enlaces C-C, por ejemplo ácido adípico o ácido succínico. Otros ejemplos son dioles C_2 - C_{10} . Ejemplos de dioles C_2 - C_{10} adecuados se han mencionado anteriormente.

En otra forma de realización de la presente invención, en el oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') no están incorporados (condensados) otros compuestos (d).

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') puede tener una estructura hiper-ramificada, tal como se explica según el concepto, por ejemplo, en Sunder *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, 2499 - 2506.

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') puede presentar hasta diez, preferentemente de dos a cinco ramificaciones por molécula.

En una forma de realización de la presente invención, la densidad de ramificación (en inglés *degree of branching*) del oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') asciende a en el intervalo de 0,1 a 1,0, preferentemente de 0,1 a 0,9 y en particular de 0,2 a 0,8.

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') presenta un índice de acidez en el intervalo de 10 mg de KOH/g a 200 mg de KOH/g, preferentemente de 20 mg de KOH/g a 150 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 40 mg de KOH/g a 120 mg de KOH/g, determinado según la norma DIN 53402.

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') presenta un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 700 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente de 800 g/mol a 5.000 g/mol, determinado por ejemplo mediante CPG.

En una forma de realización de la presente invención, el oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') presenta un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 2.000 g/mol a 50.000 g/mol, preferentemente de 2.000 g/mol a 25.000 g/mol, determinado por ejemplo mediante CPG.

En una forma de realización de la presente invención se usa en la preparación del oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') el ácido dicarboxílico (a) o ácido polycarboxílico (a) por un lado y alcohol (b) por otro lado, necesario para que la proporción molar de los grupos OH alcohólicos con respecto a los grupos COOH se encuentre en el intervalo de 1 : 2 a 2 : 1, preferentemente de 1 : 1,7 a 1,7 : 1, en particular de 1 : 1,7 a 1,3 : 1. A este respecto debe contarse un grupo anhídrido de ácido dicarboxílico como dos grupos COOH.

En una forma de realización de la presente invención se usa en la preparación del oligómero de acuerdo con la

invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') alcohol (b) y compuesto de fórmula general I en una proporción molar en el intervalo de 5 : 1 a 1,5 : 1, preferentemente de 3 : 1 a 1,5 : 1 y de manera muy especialmente preferente de 2,5 : 1 a 1,8 : 1.

5 Otro objeto de la presente invención son copolímeros (B), denominados en el contexto de la presente invención también copolímeros de acuerdo con la invención (B), que se han preparado mediante reacción de

($\alpha 1$) al menos un comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino, en particular grupos NH_2 , o

10 ($\alpha 2$) al menos un (co)polímero de al menos un comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino, en particular grupos NH_2 , con

(β) al menos un compuesto oligomérico o polimérico que está caracterizado tal como se ha descrito anteriormente. Son ejemplos especialmente adecuados de compuestos oligoméricos o poliméricos (β) compuestos oligoméricos o poliméricos de acuerdo con la invención (β').

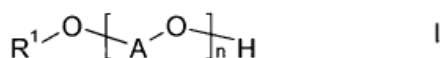
15 En una forma de realización de la presente invención, en caso del copolímero de acuerdo con la invención (B) se trata de uno en el que al menos un comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional se selecciona de ácido (met)acrílico y (met)acrilamida.

20 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de oligómeros de acuerdo con la invención (β') o polímeros de acuerdo con la invención (β'), denominado de manera abreviada también procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención está caracterizado porque se hacen reaccionar entre sí

(a) al menos un ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido o éster con

(b) al menos un alcohol al menos trifuncional y

(c) al menos un compuesto de fórmula general I



25

en la que las variables se definen tal como sigue:

R^1 se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

A es igual o distinto y se selecciona de alquileno $\text{C}_2\text{-C}_6$,

n se encuentra en el intervalo de 4 a 40,

30 así como

(d) eventualmente al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula,

seleccionándose el alcohol al menos trifuncional (b) de trioles $\text{C}_3\text{-C}_8$ que están alcoxilados con óxido de alquileno (e), seleccionándose el óxido de alquileno (e) de óxido de alquileno $\text{C}_3\text{-C}_6$.

35 A este respecto, el ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado (a), el alcohol (b), el compuesto de fórmula general I, el óxido de alquileno (e) y el compuesto (d) opcionalmente usado son tal como se han definido anteriormente. A este respecto puede estar sustituido hasta el 33 % en mol de óxido de alquileno (e) por óxido de etileno.

40 Para la preparación del oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') puede procederse, por ejemplo, de modo que reaccionen entre sí al menos un ácido dicarboxílico (a) o ácido policarboxílico (a), al menos un alcohol (b), al menos un compuesto de fórmula general I y eventualmente otro compuesto (d).

45 En una forma de realización de la presente invención se usan en la preparación del oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') el ácido dicarboxílico (a) o ácido policarboxílico (a) por un lado y tel alcohol (b) y compuesto de fórmula general I por otro lado necesarios para que la proporción molar de los grupos OH alcohólicos con respecto a los grupos COOH se encuentre en el intervalo de 1 : 2 a 2 : 1, preferentemente de 1 : 1,7 a 1,7 : 1, en particular de 1 : 1,7 a 1,3 : 1. A este respecto debe contarse un grupo anhídrido de ácido dicarboxílico como dos grupos COOH.

50 Para la preparación del oligómero de acuerdo con la invención (β') o polímero de acuerdo con la invención (β') puede trabajarse sin usar catalizadores. Preferentemente se trabaja usando al menos un catalizador ácido inorgánico, organometálico u orgánico o mezclas de varios catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u

orgánicos.

Como catalizadores ácidos inorgánicos en el sentido de la presente invención pueden mencionarse por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alumbre, gel de sílice ácido (valor de pH ≤ 6 , en particular ≤ 5) y óxido de aluminio ácido. Además pueden usarse, por ejemplo, compuestos de aluminio de fórmula general $\text{Al}(\text{OR}^2)_3$ y titanatos de fórmula general $\text{Ti}(\text{OR}^2)_4$ como catalizadores ácidos inorgánicos, pudiendo ser los restos R^2 respectivamente iguales o distintos y seleccionándose independientemente entre sí de restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, y de restos cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y dodecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Preferentemente, los restos R^2 en $\text{Al}(\text{OR}^2)_3$ o $\text{Ti}(\text{OR}^2)_4$ son respectivamente iguales y se seleccionan de isopropilo o 2-etilhexilo.

Los catalizadores ácidos organometálicos preferentes se seleccionan, por ejemplo, de óxidos de dialquilestano $(\text{R}^2)_2\text{SnO}$, siendo R^2 tal como se ha definido anteriormente. un representante preferente de catalizadores ácidos organometálicos es óxido de di-n-butilestano que puede obtenerse comercialmente como el denominado oxo-estano. Son catalizadores ácidos organometálicos especialmente muy adecuados derivados de di-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ de sales de estano de ácidos carboxílicos alifáticos tales como diacetato de di-n-butilestano o dilaurato de di-n-butilestano. Además son adecuadas sales de estano de ácidos orgánicos, por ejemplo diacetato de estano, dioctoato de estano y dilaurato de estano.

Son catalizadores ácidos orgánicos preferentes compuestos ácidos orgánicos con, por ejemplo, grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Se prefieren especialmente ácidos sulfónicos tales como, por ejemplo, ácido para-toluensulfónico. Pueden usarse también intercambiadores iónicos ácidos como catalizadores ácidos orgánicos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos ácido sulfónico, que están reticuladas con aproximadamente un 2 % en mol de divinilbenceno.

Pueden usarse también combinaciones de dos o varios de los catalizadores mencionados anteriormente. También es posible usar de forma inmovilizada aquellos catalizadores orgánicos u organometálicos o también inorgánicos que se encuentran en forma de moléculas discretas.

Si se desea usar catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos, entonces se usa de acuerdo con la invención del 0,001 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,02 % al 0,1 % en peso de catalizador, con respecto a la masa de los materiales de partida que van a reaccionar usados en total.

En otra variante puede usarse una o varias enzimas como catalizadores. Se prefiere el uso de lipasas y esterases. Las lipasas y esterases muy adecuadas son *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas spp.*, *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* o esterasa de *Bacillus spp.* y *Bacillus thermoglucosidasius*. Se prefiere especialmente lipasa B de *Candida antarctica*. Las enzimas mencionadas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

Preferentemente se usa la enzima de forma inmovilizada, por ejemplo en gel de sílice o Lewatit®. Se conocen en sí procedimientos para la inmovilización de enzimas, por ejemplo por Kurt Faber, "Biotransformations inorganic chemistry", 3ª edición 1997, Springer Verlag, capítulo 3.2 "Immobilization" páginas 345-356. Las enzimas inmovilizadas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

La cantidad de enzima usada asciende a del 1 % al 20 % en peso, en particular del 10 % al 15 % en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida que van a reaccionar usados en total.

El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención puede realizarse en presencia de un disolvente o mezcla de disolventes. Son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos tales como parafinas o compuestos aromáticos. Son parafinas especialmente adecuadas n-heptano y ciclohexano. Son compuestos aromáticos especialmente adecuados tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además son muy especialmente adecuados como disolventes en ausencia de catalizadores ácidos: éteres tales como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano y cetonas tales como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutylcetona.

La cantidad de disolvente añadido asciende a al menos el 0,1 % en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida que van a reaccionar usados, preferentemente al menos el 1 % en peso y de manera especialmente preferente al menos el 10 % en peso. También pueden usarse excesos de disolvente, con respecto a la masa de materiales de partida que van a reaccionar usados, por ejemplo de 1,01 a 10 veces. Las cantidades de disolvente de más de 100 veces, con respecto a la masa de materiales de partida que van a reaccionar usados, no son ventajosas.

ya que con concentraciones claramente más bajas de los componentes de reacción disminuye claramente la velocidad de reacción, lo que conduce a duraciones de reacción largas de manera antieconómica.

En otra variante del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención no se usa disolvente:

Para la realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención puede trabajarse en presencia de un agente que extrae agua como aditivo, que se añade al inicio de la reacción. Son adecuados, por ejemplo, tamices moleculares, en particular tamiz molecular con un diámetro de poro de 4 Å, MgSO_4 y Na_2SO_4 . Puede añadirse también durante la reacción agente que extrae agua adicional o sustituir agente que extrae agua por agente que extrae agua fresco. También puede separarse por destilación el agua o alcohol formados durante la reacción y usar, por ejemplo, un separador de agua. También es posible separar por destilación de manera azeotrópica el agua formada con ayuda de un disolvente adecuado.

Cuando en lugar de ácido dicarboxílico (a) o ácido policarboxílico (a) libre o anhídridos se usa un éster alquílico $\text{C}_1\text{-C}_4$ de ácido mono- o dicarboxílico, se aplica respectivamente lo mismo para el alcohol $\text{C}_1\text{-C}_4$ que se libera durante la reacción.

En una forma de realización de la presente invención, el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se realiza bajo atmósfera de gas inerte, es decir por ejemplo bajo dióxido de carbono, nitrógeno o gas noble, entre los cuales puede nombrarse en particular argón.

En una forma de realización de la presente invención, el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se realiza a temperaturas de 80 °C a 220 °C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 130 °C a 200 °C, en particular hasta 190 °C o por debajo de esto. Si se desea usar como catalizador una o varias enzimas, entonces no debería superar la temperatura de reacción preferentemente 110 °C, en particular 75 °C.

Las condiciones de presión del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención no son en sí críticas. Puede trabajarse a presión claramente reducida, por ejemplo a de 1 kPa a 50 kPa. El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención puede realizarse también a presiones por encima de 50 kPa. Se prefiere por motivos de simplicidad la reacción a presión atmosférica; sin embargo es también posible una realización a presión ligeramente elevada, por ejemplo hasta 120 kPa. Puede trabajarse también con presión claramente elevada, por ejemplo a presiones hasta 1000 kPa. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.

La duración de la reacción del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención asciende habitualmente a de 10 minutos a 25 horas, preferentemente de 30 minutos a 10 horas y de manera especialmente preferente de una a 8 horas.

Tras finalizar la reacción pueden aislarse fácilmente los oligómeros de acuerdo con la invención (β') o polímeros de acuerdo con la invención (β'), por ejemplo mediante separación, en particular separación por filtración del catalizador usado eventualmente. Si se ha usado uno o varios disolventes, entonces puede concentrarse a continuación de la propia reacción, realizándose la concentración habitualmente a presión reducida. Los productos secundarios volátiles pueden eliminarse, por ejemplo, mediante arrastre, preferentemente mediante arrastre con nitrógeno. Otros procedimientos de procesamiento muy adecuados son precipitación tras adición de agua y lavado y secado posteriores.

En otra forma de realización del presente compuesto se procesan oligómeros de acuerdo con la invención (β') o polímeros de acuerdo con la invención (β') sin otras etapas de procesamiento.

Otro objeto de la presente invención es el uso de compuestos oligoméricos o poliméricos de acuerdo con la invención (β') para la preparación de copolímeros de acuerdo con la invención (B). La preparación de copolímeros de acuerdo con la invención (B), denominada de manera abreviada también procedimiento de preparación de copolímeros de acuerdo con la invención, puede realizarse según procedimientos distintos que se diferencian esencialmente en la sucesión de la adición de los distintos componentes copoliméricos.

En una variante del procedimiento de preparación de copolímeros de acuerdo con la invención puede procederse de modo que se prepara en primer lugar un (co)polímero (α_2), por ejemplo mediante (co)polimerización preferentemente por radicales, y después se hace reaccionar con al menos un compuesto oligomérico o polimérico (β), preferentemente al menos un compuesto oligomérico o polimérico de acuerdo con la invención (β'). Esta segunda etapa puede iniciarse, por ejemplo, por radicales o puede ser una reacción concertada, por ejemplo una reacción Alder-eno.

En otra variante del procedimiento de preparación de copolímeros de acuerdo con la invención puede procederse de modo que se polimeriza preferentemente por radicales al menos un comonomero etilénicamente insaturado (α_1) en presencia de al menos un compuesto oligomérico o polimérico (β), preferentemente al menos un compuesto oligomérico o polimérico de acuerdo con la invención (β').

En una forma de realización de la presente invención se prepara el copolímero de acuerdo con la invención (B) mediante copolimerización por radicales, seleccionada de polimerización en masa, polimerización en disolución, en

gel, en emulsión, en dispersión y en suspensión. Han resultado adecuadas también variantes, en las que se realiza la copolimerización en fase acuosa en emulsión inversa o en suspensión inversa.

En una forma de realización de la presente invención, la copolimerización para la preparación de los copolímeros de acuerdo con la invención (B) se realiza a temperaturas en el intervalo de -20 °C a 150 °C.

- 5 En una forma de realización de la presente invención, el procedimiento de preparación de copolímeros de acuerdo con la invención se realiza de manera adiabática. Así puede iniciarse, por ejemplo, la copolimerización a temperaturas de +10 °C o por debajo de ésta y finaliza la reacción entonces a una temperatura de 80 °C a 100 °C.

- 10 En una variante del procedimiento de preparación de copolímeros de acuerdo con la invención se inicia la copolimerización a temperaturas en el intervalo de -20 °C a +30 °C, preferentemente de -10 °C a +20 °C y en particular en el intervalo de 0 °C a 10 °C.

- 15 En una forma de realización de la presente invención se inicia el procedimiento de preparación de copolímeros de acuerdo con la invención con ayuda de al menos un iniciador, un peróxido inorgánico o preferentemente orgánico. Ciertos ejemplos de peróxidos adecuados son peroxodisulfatos de metal alcalino, tales como por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de amonio, además peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos tales como peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis-(o-toluido), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumol, peroxi-2-etihexanoato de terc-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo. Son adecuados como iniciadores también compuestos azoicos tales como, por ejemplo, azobisisobutironitrilo, diclorhidrato de azobis(2-amidopropano) y 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo).

- 20 Son igualmente adecuados los iniciadores redox, por ejemplo de peróxido y compuestos de azufre oxidables. Se prefieren muy especialmente sistemas de bisulfito de acetona y peróxido orgánico tal como terc-C₄H₉-OOH, Na₂S₂O₅ (disulfito de sodio) y peróxido orgánico tal como terc-C₄H₉-OOH o HO-CH₂SO₂Na y peróxido orgánico tal como terc-C₄H₉-OOH. También se prefieren especialmente sistemas tales como por ejemplo ácido ascórbico/H₂O₂.

- 25 Son muy especialmente adecuadas las sales peroxídicas, por ejemplo sales de metal alcalino de peroxodisulfato, en particular K₂S₂O₈ y Na₂S₂O₈.

Las condiciones de presión son en general no críticas, siendo adecuadas por ejemplo presiones en el intervalo de presión normal a 1000 kPa.

- 30 Naturalmente pueden añadirse a la mezcla de reacción otros aditivos que son habituales en el procedimiento usado, en el caso de una polimerización en emulsión por ejemplo glicoles, polietilenglicoles, tensioactivos, emulsionantes, coloides de protección y tampones/reguladores del valor de pH.

Como periodo de tiempo para la polimerización en emulsión puede seleccionarse, por ejemplo, un periodo de tiempo en el intervalo de 30 minutos a 12 horas, prefiriéndose de 2 a 5 horas.

- 35 Otro aspecto de la presente invención es el uso de copolímeros de acuerdo con la invención para el bloqueo de formaciones subterráneas en la extracción de petróleo y/o gas fósiles. Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para el bloqueo de formaciones subterráneas en la extracción de petróleo y/o gas fósiles usando copolímeros de acuerdo con la invención (B).

- 40 El procedimiento de acuerdo con la invención para el bloqueo de formaciones subterráneas en la extracción de petróleo y/o gas fósiles puede realizarse, por ejemplo, introduciendo en una primera etapa partículas que absorben agua en formaciones de roca porosas y que conducen líquido, tratándose estas de copolímero (B) y en el que las partículas en la formación de roca que conduce agua mediante la absorción de agua impiden el flujo de líquido por la(s) capa(s) de roca.

- 45 En una forma de realización de la presente invención, las partículas de copolímero (B) pueden presentar un diámetro promedio en el intervalo de 0,5 µm a 1000 µm, preferentemente de 1 µm a 200 µm y de manera especialmente preferente de 10 µm a 100 µm.

La introducción puede realizarse, por ejemplo, en un medio no acuoso o en una disolución acuosa con alto contenido en sal, por ejemplo en una disolución de CaCl₂ al menos al 20 % en peso.

La invención se explica mediante ejemplos.

- 50 Observaciones generales:

Los pesos moleculares se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) (eluyente: THF. Patrón: PMMA). El índice de acidez se determinó respectivamente según la norma DIN 53402.

Por TMP-x PO se entiende trimetilolpropano alcoxilado con x mol de óxido de propileno, pudiendo ser x un valor promedio (promedio en número). Por glicerina-x PO se entiende de manera correspondiente glicerina alcoxilada con x mol de óxido de propileno. Los datos en % se refieren al % en peso, si no se indica de manera expresa lo contrario.

5 I. Preparación de compuestos oligoméricos o poliméricos de acuerdo con la invención (β')

I.1 Preparación del compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.1$)

Proporción molar (a.1) : (b.1) : (c.1) como 4 : 2 : 1

10 En un matraz redondo de 1 l con dispositivo eliminador de agua se mezclaron entre sí 100,0 g (1,02 mol) de anhídrido maleico (a.1), 101,9 g (0,51 mol) de TMP-1,2 PO (b.1) y 127,4 g (0,25 mol) de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) (c.1). Tras la adición de una gota (0,02 g) de dilaurato de di-n-butilestano se calentó hasta 190 °C y se agitó durante tres horas a 190 °C. Después se enfrió hasta temperatura ambiente. Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.1$) en forma de una resina amarilla clara.

Índice de acidez = 78 mg de KOH/g

$M_n = 930$ g/mol, $M_w = 5900$ g/mol

15 I.2 Preparación del compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.2$)

Proporción molar (a.1) : (b.2) : (c.1) como 4 : 2 : 1

20 En un matraz redondo de 1 l con dispositivo eliminador de agua se mezclaron entre sí 100,0 g (1,02 mol) de anhídrido maleico (a.1), 107,0 g (0,51 mol) de glicerina-2,0 PO (b.2) y 127,4 g (0,25 mol) de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) (c.1). Tras la adición de 1 gota (0,02 g) de dilaurato de di-n-butilestano se calentó hasta 190 °C y se agitó durante 3,5 horas a 190 °C. Después se enfrió hasta temperatura ambiente. Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.2$) en forma de una resina amarilla clara.

Índice de acidez = 78 mg de KOH/g

$M_n = 930$ g/mol, $M_w = 4650$ g/mol

I.3 Preparación del compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.3$)

25 Proporción molar (a.1) : (b.1) : (c.1) : (d.1) como 2 : 0,8 : 0,5 : 0,3

30 En un matraz redondo de 1 l con dispositivo eliminador de agua se mezclaron entre sí 180,0 g (1,84 mol) de anhídrido maleico (a.1), 146,8 g (0,73 mol) de TMP-1,2 PO (b.1), 229,4 g (0,46 mol) de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) (c.1) y 28,7 g (0,28 mol) de neopentilglicol (d.1). Tras la adición de 1 gota de dilaurato de di-n-butilestano se calentó hasta 190 °C y se agitó durante dos horas a 190 °C. Después se enfrió hasta temperatura ambiente. Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.3$) en forma de una resina amarilla clara.

Índice de acidez = 86 mg de KOH/g

$M_n = 920$ g/mol, $M_w = 4190$ g/mol

I.4 Preparación del compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.4$)

35 Proporción molar (a.1) : (b.1) : (c.1) : (b.3) como 2 : 0,8 : 0,5 : 0,2

40 En un matraz redondo de 1 l con dispositivo eliminador de agua se mezclaron entre sí 180,0 g (1,84 mol) de anhídrido maleico (a.1), 146,7 g (0,73 mol) de TMP-1,2 PO (b.1), 229,2 g (0,46 mol) de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) (c.1) y 24,6 g (0,18 mol) de TMP (b.3). Tras la adición de 2 gotas de dilaurato de di-n-butilestano se calentó hasta 190 °C y se agitó durante 3 horas a 190 °C. Después se enfrió hasta temperatura ambiente. Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.4$) en forma de una resina amarilla clara.

Índice de acidez = 60 mg de KOH/g

$M_n = 1000$ g/mol, $M_w = 7770$ g/mol

1.5 Preparación del compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.5$)

Proporción molar (a.1) : (b.1) : (c.2) = 4 : 2 : 1

45 En un matraz redondo de 1 l con dispositivo eliminador de agua se mezclaron entre sí 150,0 g (1,53 mol) de anhídrido maleico (a.1), 151,5 g (0,76 mol) de TMP-1,2 PO (b.1) y 382,2 g (0,38 mol) de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 1000$ g/mol) (c.2). Tras la adición de una gota (0,02 g) de dilaurato de di-n-butilestano se calentó hasta 190 °C y se agitó durante tres horas a 190 °C. Después se enfrió hasta temperatura ambiente. Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención ($\beta'.5$) en forma de una resina amarilla clara.

50 Índice de acidez = 72 mg de KOH/g

$M_n = 1270$ g/mol, $M_w = 3950$ g/mol

II. Preparación de copolímeros de acuerdo con la invención (B)

Se usan las siguientes abreviaturas:

Na-AMPS = sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico

MbA = N,N'-metilenbisacrilamida

HPA = acrilato de hidroxipropilo (mezcla de isómeros)

5 II.1 Preparación de copolímero de acuerdo con la invención (B.1)

Copolímero de Na-AMPS y acrilamida con MbA y (β' .4)

En un matraz de tres bocas de 2 l con agitador y termómetro se dispusieron 148,8 g de agua y a continuación se añadieron sucesivamente 352,5 g (0,74 mol, 27 % en mol) de Na-AMPS (disolución al 50 % en peso en agua), 286,4 g (2,0 mol, 70 % en mol) de acrilamida (α 1.1), como disolución al 50 % en peso en agua, 11,2 g de compuesto de acuerdo con la invención (β' .4) y 0,3 g (0,0021 mol, 0,08 % en mol) de MbA. Se ajustó con disolución acuosa al 20 % en peso de hidróxido de sodio un valor de pH de 7 y se lavó durante treinta minutos con nitrógeno. Después se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. La disolución se introdujo en un recipiente de plástico con las dimensiones (anchura · profundidad · altura) 15 cm·10 cm·20 cm y a continuación se añadieron sucesivamente 16 g de una disolución acuosa al 1 % en peso de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano), 20 g de una disolución acuosa al 1 % en peso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,7 g de una disolución acuosa al 1 % en peso de $\text{HO}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$, 16,2 g de una disolución acuosa al 0,1 % de hidroperóxido de terc-butilo y 2,5 g de una disolución acuosa al 0,1 % en peso de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. La copolimerización se inició mediante irradiación con luz UV (dos tubos Philips; Cleo Performance 40 W). Tras dos horas se extrajo el copolímero de acuerdo con la invención (B.1) en forma de un gel endurecido del recipiente de plástico y se cortó con unas tijeras en tacos de una longitud de borde de aproximadamente 5 cm. Se revistieron los tacos con un agente separador de Sitren® 595 (emulsión de polidimetilsiloxano; empresa Goldschmidt) diluido con agua en la proporción 1 : 20 y se trituraron con ayuda de una picadora. Se obtuvo un granulado de gel del copolímero de acuerdo con la invención (B.1).

El granulado de gel del copolímero de acuerdo con la invención (B.1) se distribuyó uniformemente sobre rejillas de secado y se secó en un armario de desecación de aire circulante a de 100 °C a 120 °C hasta obtener un peso constante. Se obtuvieron aproximadamente 300 g de un granulado blanco, duro, que con ayuda de un molino centrífugo se transfirió a un estado en forma de polvo. El diámetro de partícula promedio del polvo ascendía a de 30 μm a 50 μm y la proporción de partículas que no pasaban un tamiz de tamaño de malla de 63 μm era inferior al 2 % en peso.

La comprobación del comportamiento dependiente del tiempo en una mezcla de material de construcción se realizó tal como sigue:

Se mezclaron en una mezcladora Rilem según la norma DIN EN 196 1350 g de arena normalizada y 450 g de cemento. A continuación se añadieron 275 g de agua, de modo que resultó una dimensión de expansión de 23 cm. Se procedió posteriormente según la norma DIN EN 196 y se determinó la dimensión de expansión dependiente del tiempo. La dimensión de expansión dependiente del tiempo está indicada como referencia.

Se mezclaron en una cubeta de 1 l 1350 g de arena normalizada, 0,9 g de copolímero de acuerdo con la invención en polvo (B.1) y 450 g de cemento. A continuación se añadieron 275 g de agua. A continuación se observó la dimensión de expansión durante dos horas. Los resultados se encuentran en el diagrama 1.

II.2 Preparación del copolímero de acuerdo con la invención (B.2)

Copolímero de acrilamida, HPA con trialiléter de pentaeritritol y compuesto de acuerdo con la invención (β' .5).

En un matraz de tres bocas de 2 l con agitador y termómetro se dispusieron 141,8 g de agua y a continuación se añadieron 313,76 g (2,21 mol, 83,1 % en mol) de acrilamida (α 1.1) como disolución al 50 % en peso en agua, 58,32 g de HPA (0,448 mol, 16,8 % en mol), 0,32 g de trialiléter de pentaeritritol ((0,00125 mol, 0,1 % en mol) así como 11,2 g de compuesto de acuerdo con la invención (β' .5) y 0,3 g (0,0021 mol, 0,08 % en mol) de MbA. Se ajustó con disolución acuosa al 20 % en peso de hidróxido de sodio un valor de pH de 5 y se lavó durante treinta minutos con nitrógeno. Después se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. La disolución se introdujo en un recipiente de plástico con las dimensiones (anchura · profundidad · altura) 15 cm·10 cm·20 cm y a continuación se añadieron sucesivamente 16 g de una disolución acuosa al 1 % en peso de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano), 20 g de una disolución acuosa al 1 % en peso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,7 g de una disolución acuosa al 1 % en peso de $\text{HO}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$, 16,2 g de una disolución acuosa al 0,1 % de hidroperóxido de terc-butilo y 2,5 g de una disolución acuosa al 0,1 % en peso de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. La copolimerización se inició mediante irradiación con luz UV (dos tubos Philips; Cleo Performance 40 W). Tras dos horas se extrajo el copolímero de acuerdo con la invención (B.2) en forma de un gel endurecido del recipiente de plástico y se cortó con unas tijeras en tacos de una longitud de borde de aproximadamente 5 cm. Se revistieron los tacos con un agente separador de Sitzen® 595 (emulsión de polidimetilsiloxano; empresa Goldschmidt) diluido con agua en la proporción 1 : 20 y se trituraron con ayuda de una picadora. Se obtuvo un granulado de gel del copolímero de acuerdo con la invención (B.2).

El granulado de gel del copolímero de acuerdo con la invención (B.2) se distribuyó uniformemente sobre rejillas de

5 secado y se secó en un armario de desecación de aire circulante a de 100 °C a 120 °C hasta obtener un peso constante. Se obtuvieron aproximadamente 300 g de un granulado blanco, duro, que con ayuda de un molino centrífugo se transfirió a un estado en forma de polvo. El diámetro de partícula promedio del polvo ascendía a de 30 µm a 50 µm y la proporción de partículas que no pasaban un tamiz de tamaño de malla de 63 µm era inferior al 2 % en peso.

La comprobación del comportamiento dependiente del tiempo en una mezcla de material de construcción se realizó tal como en el copolímero de acuerdo con la invención (B.2). Los resultados se encuentran en el diagrama 2.

REIVINDICACIONES

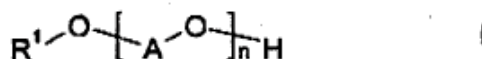
1. Mezcla que contiene

- (A) al menos un aglutinante hidráulico o latentemente hidráulico,
 (B) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante reacción de

5 (α1) al menos un comonómero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino o
 (α2) al menos un (co)polímero de al menos un comonómero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino con

10 (β) al menos un compuesto oligomérico o polimérico que puede obtenerse mediante reacción de

- (a) al menos un ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido o éster con
 (b) al menos un alcohol al menos trifuncional y
 (c) al menos un compuesto de fórmula general I



15 en la que las variables se definen tal como sigue:

- R¹ se selecciona de alquilo C₁-C₄,
 A es igual o distinto y se selecciona de alquileno C₂-C₆,
 n se encuentra en el intervalo de 4 a 40, y

20 (d) eventualmente al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula.

2. Mezcla según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el aglutinante hidráulico o latentemente hidráulico (A) se selecciona de cemento, cal, yeso, semihidrato, anhídrido, cenizas volantes, puzolana, trass y escoria de alto horno.

3. Mezcla según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** el ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado (a) se selecciona de ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ con un doble enlace C-C por molécula o sus anhídridos o sus ésteres.

4. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el alcohol al menos trifuncional (b) se selecciona de trioles C₃-C₈ que pueden estar alcoxilados con óxido de alquileno (e), seleccionándose el óxido de alquileno (e) de óxido de alquileno C₃-C₆.

5. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el alcohol al menos trifuncional (b) se selecciona de trioles C₃-C₈ alcoxilados con óxido de alquileno (e), seleccionándose el óxido de alquileno (e) de óxido de propileno y óxido de butileno.

6. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el alcohol al menos trifuncional (b) se selecciona de trioles C₃-C₈ alcoxilados con óxido de alquileno (e), estando sustituido hasta el 33 % en mol de óxido de alquileno (e) por óxido de etileno.

7. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el alcohol al menos trifuncional (b) se selecciona de trioles C₃-C₈ alcoxilados con 1 a 30 mol de óxido de alquileno C₃-C₅ (e) por mol de alcohol al menos trifuncional (b), seleccionándose el óxido de alquileno (e) de óxido de alquileno C₃-C₆.

8. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** la proporción en peso de aglutinante (A) con respecto a copolímero (B) asciende a al menos 98:2.

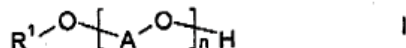
9. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** el compuesto (d) se selecciona de dioles alifáticos con 2 a 10 átomos de C.

10. Material de construcción mineral que contiene agua y al menos una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Uso de mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 9 o de materiales de construcción minerales según la reivindicación 10 para la fabricación de construcciones.

12. Compuesto oligomérico o polimérico (β') que puede obtenerse mediante reacción de

- (a) al menos un ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido o éster con
- (b) al menos un alcohol al menos trifuncional y
- (c) al menos un compuesto de fórmula general I



5 en la que las variables se definen tal como sigue:

R^1 se selecciona de alquilo C_1-C_4 ,
 A es igual o distinto y se selecciona de alquileno C_2-C_6 ,
 n se encuentra en el intervalo de 4 a 40, y

10 (d) eventualmente al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula,

seleccionándose el alcohol al menos trifuncional (b) de trioles C_3-C_8 que están alcoxilados con óxido de alquileno (e), seleccionándose el óxido de alquileno (e) de óxido de alquileno C_3-C_6 .

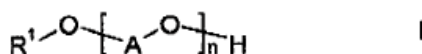
15 13. Compuesto oligomérico o polimérico (β') de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el alcohol menos trifuncional (b) se selecciona de trioles C_3-C_8 alcoxilados con 1 a 30 mol de óxido de alquileno C_3-C_8 (e) por mol de alcohol al menos trifuncional (b).

14. Compuesto oligomérico o polimérico (β') de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, **caracterizado porque** hasta el 33 % en mol de óxido de alquileno (e) está sustituido por óxido de etileno.

15. Copolímero (B) que puede obtenerse mediante reacción de

- 20 ($\alpha 1$) al menos un comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino o
- ($\alpha 2$) al menos un (co)polímero de al menos un comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino con
- (β) al menos un compuesto oligomérico o polimérico que puede obtenerse mediante reacción de

- 25 (a) al menos un ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido o éster con
- (b) al menos un alcohol al menos trifuncional y
- (c) al menos un compuesto de fórmula general I



en la que las variables se definen tal como sigue:

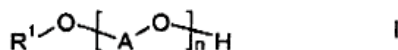
30 R^1 se selecciona de alquilo C_1-C_4 ,
 A es igual o distinto y se selecciona de alquileno C_2-C_6 ,
 n se encuentra en el intervalo de 4 a 40, y

(d) eventualmente al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula.

35 16. Copolímero (B) según la reivindicación 15, **caracterizado porque** el comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional ($\alpha 1$) se selecciona de ácido (met)acrílico y (met)acrilamida.

17. Procedimiento para la preparación de compuestos oligoméricos o poliméricos (β') según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** se hacen reaccionar entre sí

- 40 (a) al menos un ácido di- o policarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido o éster con
- (b) al menos un alcohol al menos trifuncional y
- (c) al menos un compuesto de fórmula general I



en la que las variables se definen tal como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo C₁-C₄,
A es igual o distinto y se selecciona de alquileno C₂-C₆,
n se encuentra en el intervalo de 4 a 40,

así como

(d) eventualmente al menos otro compuesto con al menos un grupo COOH o al menos un grupo OH alcohólico por molécula,

seleccionándose el alcohol al menos trifuncional (b) de trioles C₃-C₈ que están alcoxilados con óxido de alquileo (e),
seleccionándose el óxido de alquileo (e) de óxido de alquileo C₃-C₆.

18. Uso de compuestos oligoméricos o poliméricos (β') según una de las reivindicaciones 12 a 14 para la preparación de copolímeros (B) según la reivindicación 15 o 16.

19. Procedimiento para la preparación de copolímeros (B) según la reivindicación 15 o 16, **caracterizado porque** se prepara en primer lugar un (co)polímero de al menos un comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino y después se hace reaccionar con al menos un compuesto oligomérico o polimérico (β').

20. Procedimiento para la preparación de copolímeros (B) según la reivindicación 15 o 16, **caracterizado porque** se polimeriza por radicales

(α2) al menos un comonomero etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional seleccionado de grupos COOH, grupos ácido sulfónico, grupos nitrilo, grupos hidroxialquilo y grupos amino en presencia de
(β) al menos un compuesto oligomérico o polimérico.

21. Uso de los copolímeros (B) según las reivindicaciones 15 o 16 para el bloqueo de formaciones subterráneas en la extracción de petróleo y/o gas fósiles.

Diagrama 1: Comportamiento de expansión dependiente del tiempo de una mezcla material de construcción de acuerdo con la invención que contiene copolímero de acuerdo con la invención (B.1)

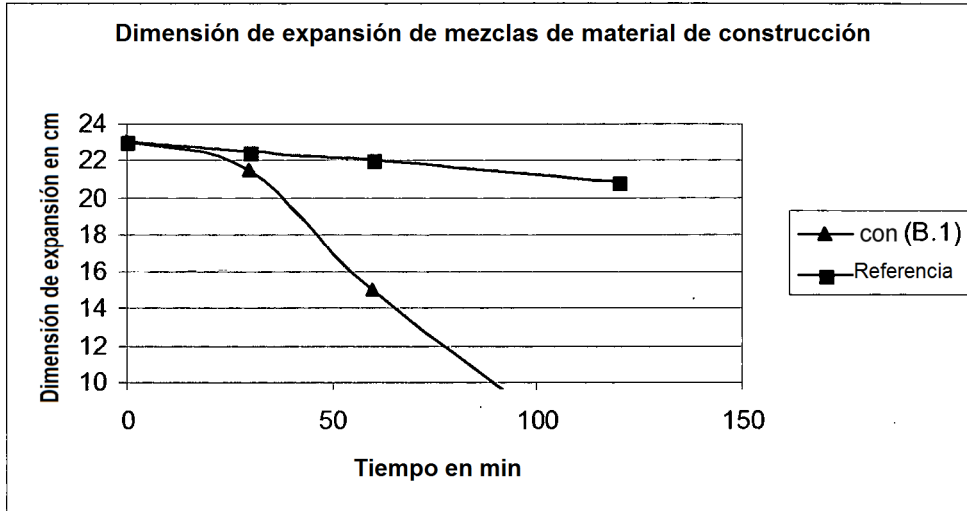


Fig. 1

Diagrama 2: Comportamiento de expansión dependiente del tiempo de una mezcla material de construcción de acuerdo con la invención que contiene copolímero de acuerdo con la invención (B.2)

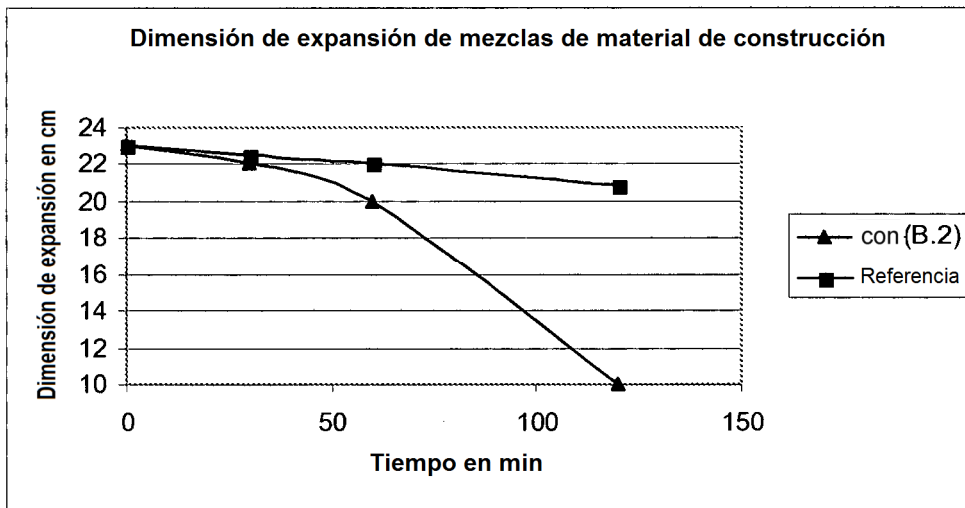


Fig. 2