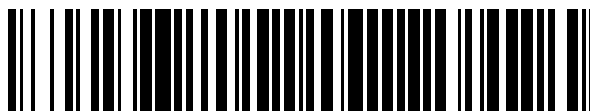


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 127**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 220/28** (2006.01)

**C08F 220/58** (2006.01)

**C04B 24/26** (2006.01)

**C08F 283/06** (2006.01)

**C08F 8/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11802403 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2655448**

54 Título: **Polímero que comprende una función hidrolizable que se puede utilizar como fluidificante**

30 Prioridad:

**21.12.2010 FR 1060920**

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

**21.11.2014**

73 Titular/es:

**CHRYSO (100.0%)  
19 Place de la Résistance  
92440 Issy-Les-Moulineaux, FR**

72 Inventor/es:

**AGNELY, MATHIAS;  
BOUSTINGORRY, PASCAL y  
CHOUGRANI, KAMEL**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 523 127 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Polímero que comprende una función hidrolizable que se puede utilizar como fluidificante.

5 La presente invención se refiere a un polímero, a su procedimiento de preparación y a sus utilidades como fluidificante en composiciones hidráulicas.

**Técnica anterior**

10 Las composiciones hidráulicas son unas composiciones que comprenden un ligante hidráulico. Un ligante hidráulico es un ligante que se forma y se endurece por reacción química con agua. A título de ligantes hidráulicos, se pueden citar las composiciones de yesos, de sulfatos y aluminatos de calcio, de cal y de cemento. Los morteros y los hormigones, en particular los hormigones prefabricados y los hormigones listos para su uso, son de particular importancia. Estos materiales pueden estar destinados en particular a la construcción, a las obras de ingeniería civil o a la prefabricación.

15 Se conoce añadir a los ligantes hidráulicos unos fluidificantes (también denominados plastificantes o superplastificantes) que permiten fluidificar la composición hidráulica y así disminuir el contenido en agua de la pasta de ligante hidráulico. Así, la pasta de ligante hidráulico presenta, después del endurecimiento, una estructura más densa. Esto se traduce por una resistencia mecánica más elevada.

Se conocen en particular los policarboxilatos de polioxialquileno (PCP), particularmente eficaces para fluidificar las composiciones hidráulicas, y también denominados superplastificantes.

25 Recientemente, se han desarrollado unos fluidificantes que permiten mantener una fluidez mejorada de las composiciones hidráulicas en el tiempo. Se han desarrollado unos fluidificantes que tienen una estructura que cambia con el tiempo en el hormigón fresco. Estos fluidificantes son unos polímeros de tipo peine cuyas cadenas laterales comprenden unas funciones éster, que son hidrolizadas en las condiciones básicas que prevalecen en las composiciones hidráulicas, liberando a lo largo del tiempo unas funciones carboxilato. Estas funciones carboxilato son susceptibles de adsorberse sobre los granos de ligante hidráulico, en particular de cemento, lo cual induce una repulsión entre los granos y permite así mantener una buena fluidez de la composición en el tiempo. Unos fluidificantes de este tipo están descritos en particular en el documento US 2002/0007019 (Schober *et al.*), WO 2004/099099 (Nippon Shokubai) y EP 0 846 090 (Kao corporation).

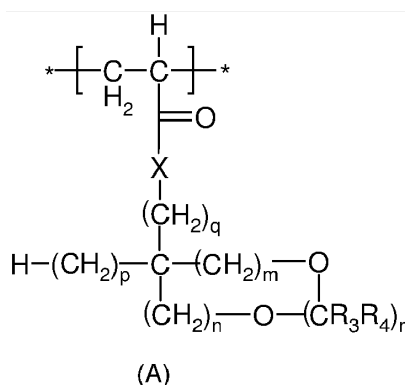
**Problema técnico**

Uno de los objetivos de la invención es proporcionar unos compuestos útiles como fluidificantes que permiten al mismo tiempo mejorar el mantenimiento de fluidez de las composiciones hidráulicas en el tiempo más eficazmente que los fluidificantes de la técnica anterior, e inhibir la formación de fisuras en la composición hidráulica endurecida.

**Descripción de la invención**

Polímero

45 Según un primer aspecto, la invención se refiere a un polímero que comprende una cadena principal que comprende unos motivos de fórmula (A):



50 y unas cadenas laterales que comprenden unos grupos R<sub>2</sub>,  
en la que:

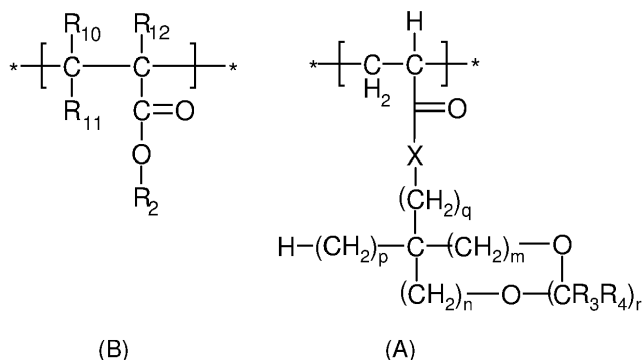
## ES 2 523 127 T3

- X representa O o NH,
- R<sub>2</sub> representa un grupo (R<sub>7</sub>O)<sub>z</sub>R<sub>8</sub>, con:
  - R<sub>7</sub> que representa un grupo alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>,
  - R<sub>8</sub> que representa H, un alquilo, un cicloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o un arilo eventualmente sustituidos, y
  - z que representa un número entero de 1 a 250,
- m, n, p y q representan independientemente un número entero comprendido entre 0 y 3,
- r representa un número entero comprendido entre 1 y 3,
- R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan independientemente H o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

El polímero según la invención comprende unas cadenas laterales que comprenden unos grupos R<sub>2</sub>. Cada grupo R<sub>2</sub> puede estar unido a la cadena principal del polímero por:

- un enlace simple (el polímero puede comprender, por ejemplo, unos grupos vinílicos portadores de grupo R<sub>2</sub>),
- un grupo metileno (el polímero puede comprender, por ejemplo, unos grupos alílicos portadores de grupo R<sub>2</sub>),
- una función amida,
- una función éter (el polímero puede comprender, por ejemplo, unos grupos (alquil)acrilatos portadores de grupo R<sub>2</sub>).

Generalmente, los grupos R<sub>2</sub> están unidos a la cadena principal del polímero por unas funciones éster, y el polímero comprende típicamente unos motivos de fórmulas (A) y (B) siguientes:



en las que:

- X representa O o NH,
- R<sub>2</sub> representa un grupo (R<sub>7</sub>O)<sub>z</sub>R<sub>8</sub>, con:
  - R<sub>7</sub> que representa un grupo alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>,
  - R<sub>8</sub> que representa H, un alquilo o un cicloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, o un arilo eventualmente sustituido, y
  - z que representa un número entero de 1 a 250,
- m, n, p y q representan independientemente un número entero comprendido entre 0 y 3,
- r representa un número entero comprendido entre 1 y 3,
- R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan independientemente H o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> representan independientemente un grupo seleccionado de entre H, alquilo, -COO-alquilo, COOR<sub>2</sub> y COO(M)<sub>1/c</sub>, en el que M representa un catión y c es un número entero que representa la valencia del catión M.

Ventajosamente, las composiciones hidráulicas que comprenden los polímeros antes mencionados presentan un buen mantenimiento de fluidez en el tiempo, generalmente hasta una hora, incluso más de dos horas, después de la mezcla de los componentes de la composición hidráulica. Se considera que la fluidez se mantiene cuando el valor de extensión de la composición ha disminuido en menos del 50%, en particular menos del 30%, preferentemente menos del 10%, con respecto a su valor inicial, justo después de la preparación de la composición hidráulica.

El polímero según la invención tiene una estructura que cambia en el tiempo cuando se añade a las composiciones hidráulicas. En efecto, los motivos de fórmula (A) son hidrolizados lentamente en las condiciones básicas que predominan en las composiciones hidráulicas, liberando así unas funciones carboxilato. Estas funciones carboxilato son susceptibles de adsorberse sobre los granos de ligante hidráulico, lo cual supone contribuir a mantener una buena fluidez de la composición hidráulica en el tiempo. Se habla de "motivo hidrolizable" procedente de un "monómero hidrolizable".

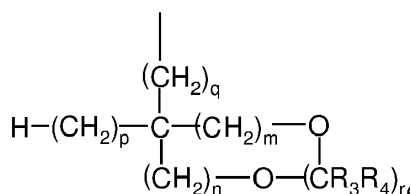
Además de los motivos de fórmula (A) y de las cadenas laterales que comprenden unos grupos de fórmula  $(R_7O)_zR_8$ , el polímero puede contener uno o varios motivos que proceden de monómeros seleccionados de entre los monómeros siguientes:

- monómero iónico o ionizable de tipo fosfónico, sulfónico o carboxílico. El metacrilato de fosfoetilo o los monometacrilatos de ésteres de fosfato de polietilenglicol, tales como los monómeros de la gama Sipomer PAM comercializados por la compañía Rhodia son unos ejemplos de monómeros fosfónicos. El ácido vinylsulfónico y sus sales, el ácido estirenosulfónico y sus sales, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales, el ácido alioxihidroxipropilsulfónico y sus sales y el ácido metalilsulfónico y sus sales pueden ser utilizados como monómeros sulfónicos. El ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, y el ácido crotónico son unos ejemplos de monómeros carboxílicos.
- monómero que comprende un grupo polialquilenglicol, en particular polietilenglicol (PEG), por ejemplo:
  - (met)acrilato de polialquilenglicol, en particular de polietilenglicol (PEG), siendo los monómeros de tipo acrilato de PEG utilizados ventajosamente debido a su carácter hidrolizable en las composiciones hidráulicas;
  - maleato de polialquilenglicol, en particular de polietilenglicol,
  - viniléter de polialquilenglicol, en particular de polietilenglicol, o
  - alilo de polialquilenglicol, en particular de polietilenglicol, en particular el alilo del éter metílico de polietilenglicol (de fórmula  $CH=CH-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-OMe$ ), cuyo peso molecular está comprendido por ejemplo entre 100 y 10000, preferentemente entre 350 y 7000 y ventajosamente entre 350 y 5000; y/o
- monómero hidrolizable, tal como el acrilato de PEG o los acrilatos de éter de alquil-PEG, la acrilamida y sus derivados, el acrilonitrilo y sus derivados, los acrilatos de alquilo tal como el acrilato de etilo, los acrilatos de hidroxialquilo tales como el hidroxietilacrilato, los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos tales como el acetato de vinilo, los anhídridos carboxílicos copolimerizables, tales como el anhídrido maleico o el anhídrido metacrílico, los monómeros de funciones imida, tales como la maleimida y sus derivados.
- monómero no hidrolizable, tal como el estireno, los metacrilatos de alquilo como el metacrilato de metilo.

Los monómeros mencionados anteriormente son introducidos en el polímero por copolimerización (incorporación en la cadena principal) o por post-funcionalización, en particular post-esterificación (incorporación en las cadenas laterales). Los procedimientos de preparación se describen a continuación.

Los monómeros hidrolizables (incluyendo los monómeros que corresponden a los motivos de la fórmula (A)) representan generalmente del 5% al 95% molar del conjunto de los monómeros utilizados, preferentemente del 10% al 60% molar del conjunto de los monómeros utilizados.

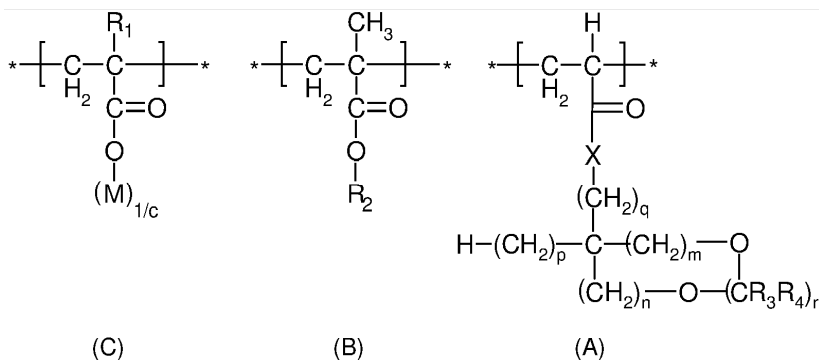
Preferentemente, X representa O. En efecto, cuando X representa O, la cadena lateral portadora del grupo



está unida a la cadena principal por una función éster, que se hidroliza generalmente más fácilmente que una función amida (cuando X representa NH) para formar unas funciones carboxilato, que permiten mantener una buena fluidez de la composición hidráulica (como se explica a continuación).

Típicamente,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  representan H o un alquilo. Preferentemente,  $R_{10}$  y  $R_{11}$  representan H, y  $R_{12}$  representa un metilo.

En un modo de realización preferido, el polímero comprende los motivos de fórmulas (A), (B) y (C) siguientes:



5 en las que:

- X representa O o NH,
- R<sub>1</sub> representa H o un metilo,
- R<sub>2</sub> representa un grupo (R<sub>7</sub>O)<sub>z</sub>R<sub>8</sub>, con:

10

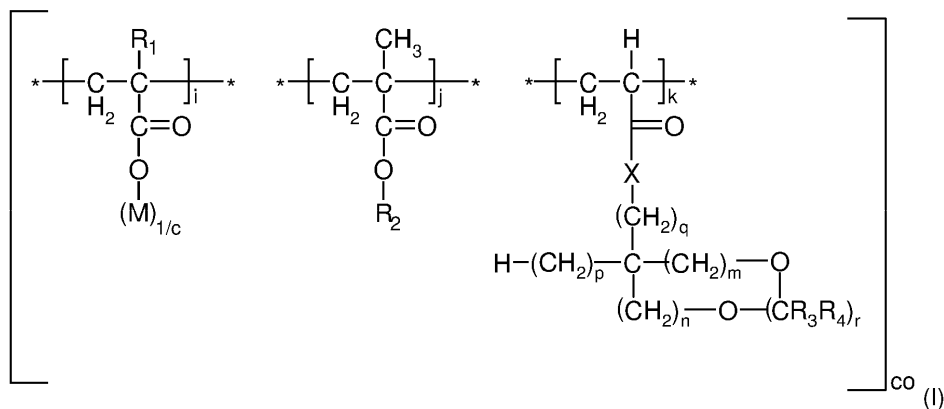
- R<sub>7</sub> que representa un grupo alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>,
- R<sub>8</sub> que representa H, un alquilo o un cicloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, o un arilo eventualmente sustituido, y
- z que representa un número entero de 1 a 250,

15

- m, n, p y q representan independientemente un número entero comprendido entre 0 y 3,
- r representa un número entero comprendido entre 1 y 3,
- R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan independientemente H o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
- M representa H o un catión, y c es un número entero que representa la valencia del catión M.

20

Preferentemente, el polímero consiste en un encadenamiento de los tres motivos antes citados sin incorporación de otros motivos, y tiene por lo tanto la fórmula (I) siguiente:



25 en la que:

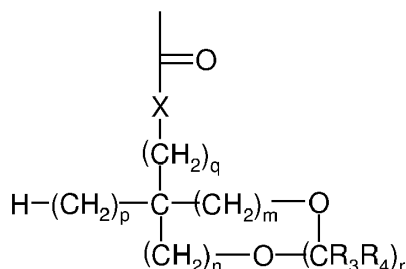
- i, j y k representan independientemente un número entero de 1 a 1000,
- M, X, c, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, m, n, p, q y r son tal como se han definido anteriormente.

30

En el marco de esta exposición, por "polímero" se entiende un compuesto que comprende el encadenamiento covalente de motivos (o unidades) monoméricos idénticos o diferentes entre sí, generalmente en más de 10 motivos monoméricos, típicamente en más de 100 motivos monoméricos. Un copolímero comprende un encadenamiento covalente de por lo menos dos tipos de motivos diferentes.

35

En el marco de esta descripción, por "cadena lateral" o "cadena colgante" se entiende una cadena unida de manera covalente a la cadena principal del polímero. Por ejemplo, los grupos COOR<sub>2</sub> y



son unas cadenas laterales del polímero de fórmula (I).

5 En el ámbito de esta exposición, y salvo que se mencione lo contrario, por "cadena hidrocarbonada" se entiende una cadena que comprende uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno, siendo esta cadena funcionalizada o no funcionalizada, lineal, ramificada o cíclica, saturada o insaturada. Las cadenas hidrocarbonadas presentes dentro de un polímero según la invención comprenden preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente menos de 6 átomos de carbono.

10 En el marco de esta exposición, y salvo que se mencione lo contrario, los grupos alquilo representan unas cadenas hidrocarbonadas saturadas monovalentes, en cadena lineal o ramificada o cíclica (por ejemplo un radical ciclohexilo), de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono. Como ejemplos de radicales alquilo, se pueden citar en particular:

- 15
- cuando son lineales, los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo,
  - cuando son ramificados, los grupos isopropilo, s-butilo, isobutilo y t-butilo.
- 20

En el marco de esta exposición, y salvo que se mencione lo contrario, los radicales alquileo representan unos radicales hidrocarbonados saturados divalentes, en cadena lineal o ramificada, de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono. Se prefieren particularmente los radicales metileno, etileno y propileno.

25 En el marco de esta exposición, y salvo que se mencione lo contrario, los radicales arilo representan unos sistemas aromáticos hidrocarbonados, mono o bicíclicos de 6 a 10 átomos de carbono. Entre los radicales arilo, se pueden citar en particular el radical fenilo o naftilo.

30 Los grupos alquilo, cicloalquilo y/o arilo están eventualmente sustituidos por uno o más grupos halógeno, en particular flúor, cloro o bromo, alquilo, en particular metilo, o alcoxi, en particular metoxi.

Un catión es un ión portador de una carga positiva. Se prefieren los cationes amonio o metálicos, en particular de metal alcalino o alcalinotérreo. Los cationes de metal alcalino son preferentemente  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ . Los cationes de metal alcalinotérreo son preferentemente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Un catión amonio es un catión que comprende un átomo de nitrógeno portador de una carga positiva. El catión amonio corresponde:

- 35
- bien a la forma protonada de una función amina, que puede ser primaria, secundaria, terciaria o aromática,
  - o bien a un catión amonio cuaternario, por ejemplo un tetraalquilamonio.
- 40

Por el índice "co" se entiende que la disposición de las unidades consecutivas del polímero no está especificada. La disposición de los motivos en el polímero puede ser, por ejemplo, en bloques, alterna, estadística o con un gradiente de composición.

45 Por "\*" se entiende que las diferentes unidades pueden estar ensambladas las unas a las otras en cualquier orden, estando cada unidad generalmente ensamblada cabeza con cola.

Los modos de realización preferidos siguientes se pueden utilizar de manera combinada o independiente:

- 50
- X representa O,
  - $\text{R}_7$  representa un grupo etileno,
  - $\text{R}_8$  representa H, o un alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ , en particular un metilo o un etilo,
- 55
- z representa un número entero entre 8 y 230, en particular entre 15 y 115, típicamente 108,

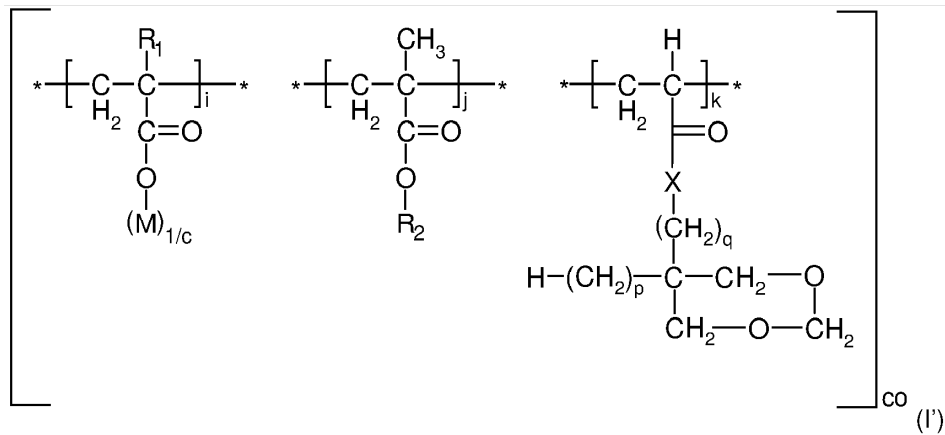
# ES 2 523 127 T3

- R<sub>2</sub> es un grupo -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>108</sub>-Me, susceptible de ser obtenido por esterificación con un metil éter de poli(etilenglicol) de masa molecular de 4750 g/mol (MPEG 4750),
- i, j y k representan independientemente un número entero comprendido entre 1 y 100,
- q representa 0 o 1, en particular 1,
- p representa 0, 1 o 2, en particular 2,
- m representa 1,
- n representa 1,
- r representa 1,
- R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan independientemente H, un metilo o un etilo, preferentemente H,
- la relación i/(i+j+k) es de 0,01 a 0,8, en particular de 0,01 a 0,2, en particular de 0,02 a 0,05,
- la relación j/(i+j+k) es de 0,01 a 0,65, en particular de 0,2 a 0,5,
- la relación k/(i+j+k) es de 0,05 a 0,90, en particular de 0,3 a 0,7.

Generalmente, el polímero comprende del 2 al 20% en masa, típicamente del 2 al 10% en masa de unidad de fórmula (A).

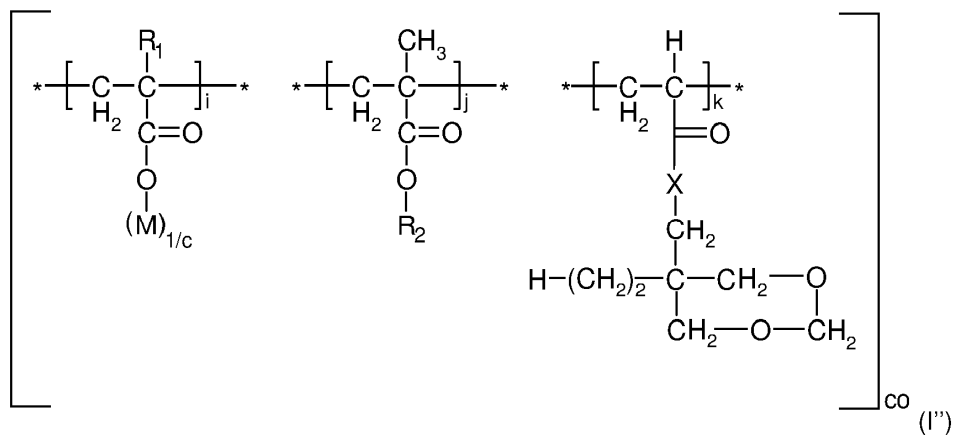
Preferentemente, la masa molecular en peso del polímero es de 5000 a 500000 g/mol.

Preferentemente, el polímero según la invención tiene la fórmula (I') siguiente:



en la que X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, M, c, i, j, k, p y q son tal como se han definido anteriormente.

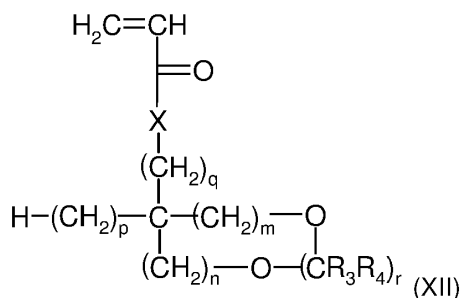
Preferentemente, el polímero según la invención tiene la fórmula (I'') siguiente:



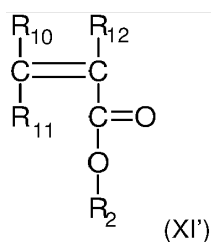
en la que X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, M, c, i, j y k son tal como se han definido anteriormente.

Procedimiento de preparación

5 Según un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un polímero tal como se ha definido anteriormente, que comprende una etapa a1) de copolimerización de un monómero de fórmula (XII) siguiente:

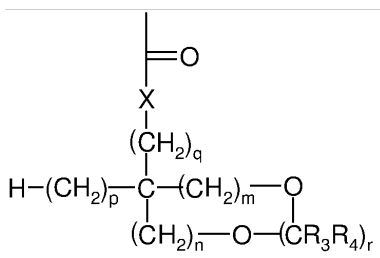


10 en la que X, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, m, n, p, q y r son tal como se han definido anteriormente, con un monómero de fórmula (XI') siguiente:



15 en la que R<sub>2</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son tal como se han definido anteriormente.

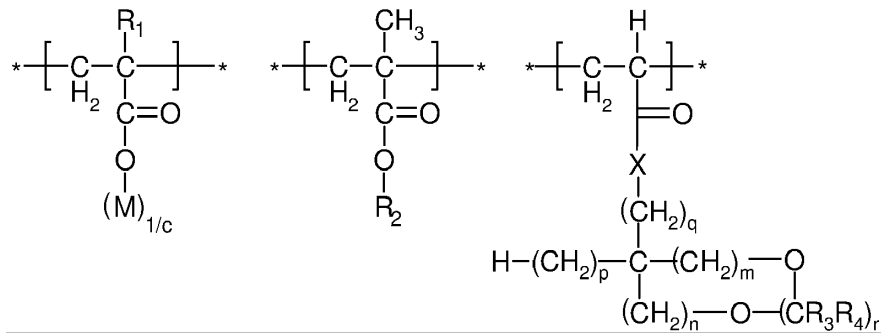
20 Las funciones alqueno de los dos monómeros reaccionan entre sí para formar la cadena principal del polímero. Las cadenas laterales del polímero formado comprenden en particular unos grupos de fórmulas COOR<sub>2</sub> y



25 Durante la etapa a1) de copolimerización se pueden añadir otros monómeros, en particular los mencionados anteriormente, como los monómeros iónicos o ionizables de tipo fosfónico, sulfónico o carboxílico, los monómeros que comprenden un grupo polialquilenglicol, los monómeros hidrolizables y/o los monómeros no hidrolizables. La preparación de los polímeros se realiza según las condiciones conocidas por el experto en la materia, en particular según los procedimientos descritos en la patente FR 2 892 420.

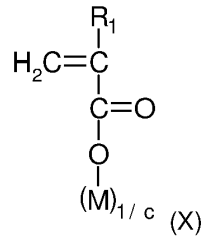
30 El procedimiento de preparación permite en particular preparar el polímero que comprende los motivos de fórmulas siguientes:



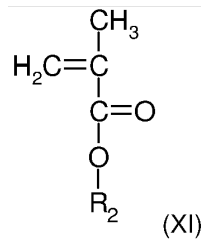


realizando una polimerización de los monómeros correspondientes a las unidades buscadas o, llegado el caso, de sus precursores.

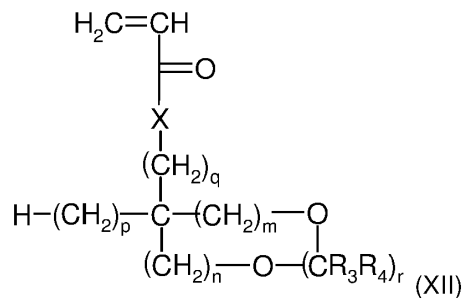
- 5 El procedimiento de preparación de este polímero comprende preferentemente una etapa a1) de copolimerización de los monómeros de fórmula (X), (XI) y (XII) siguientes:



- 10 en la que R<sub>1</sub>, M y c son tal como se han definido anteriormente,

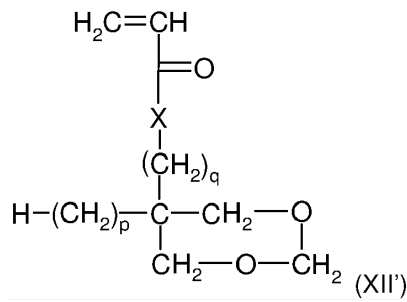


- 15 en la que R<sub>2</sub> es tal como se ha definido anteriormente,

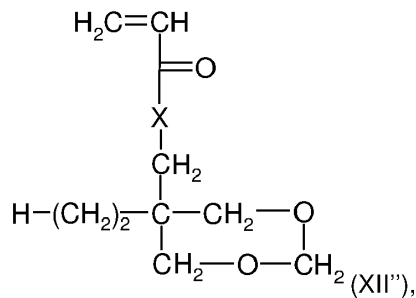


- 20 en la que X, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, m, n, p, q y r son tal como se han definido anteriormente.

Preferentemente, el monómero (XII) utilizado en la etapa a1) tiene la fórmula (XII') siguiente:



en la que X, p y q son tal como se han definido anteriormente, y en particular la fórmula (XII'') siguiente:

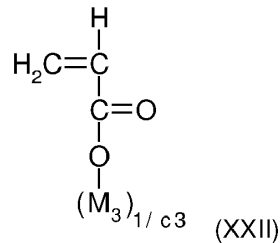


5

en la que X representa O o NH, preferentemente O, que corresponde entonces al acrilato del formaltrimetilolpropano cíclico, que está ventajosamente disponible comercialmente.

10 En otro modo de realización, el procedimiento de preparación del polímero comprende las etapas que consisten en:

a2) copolimerizar un monómero de fórmula (XXII) siguiente:

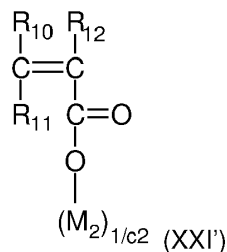


15

en la que  $M_3$  representa H, un catión metálico o un catión amonio y  $c3$  es un número entero que representa la valencia del catión  $M_3$ ,

con un monómero de fórmula (XXI') siguiente:

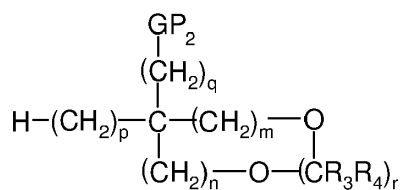
20



en la que  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  son tales como se han definido anteriormente,  $M_2$  representa H, un catión metálico o un catión amonio, y  $c2$  es un número entero que representa la valencia del catión  $M_2$ .

25

b) esterificación del polímero obtenido durante la etapa a2) por unos compuestos  $R_2\text{-GP}_1$  y

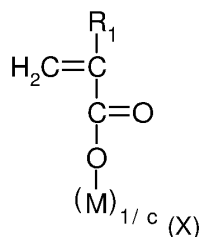


en las que  $R_2, R_3, R_4, m, n, p, q$  y  $r$  son tal como se han definido anteriormente, y  $\text{GP}_1$  y  $\text{GP}_2$  son unos grupos salientes, en particular seleccionados independientemente de entre  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OTs}$  (tosilato),  $\text{Oms}$  (mesilato),  $-\text{Cl}$  y  $-\text{Br}$ .

5

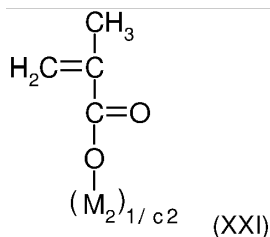
En particular, el procedimiento comprende las etapas que consisten en:

a2) copolimerizar unos monómeros de fórmulas (X), (XXI) y (XXII) siguientes:



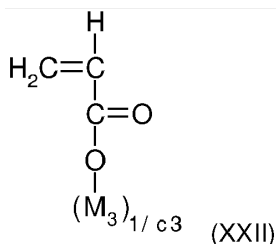
10

en la que  $R_1, M$  y  $c$  son tal como se han definido anteriormente,



15

en la que  $M_2$  representa  $\text{H}$ , un catión metálico o un catión amonio, y  $c2$  es un número entero que representa la valencia del catión  $M_2$ ,

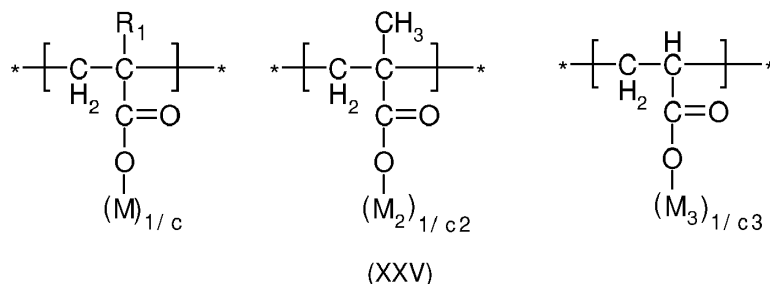


20

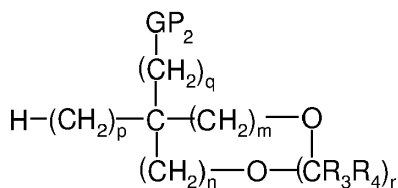
en la que  $M_3$  representa  $\text{H}$ , un catión metálico o un catión amonio, y  $c3$  es un número entero que representa la valencia del catión  $M_3$ ,

para obtener un polímero (XXV) que comprende unos motivos de fórmulas siguientes:

25

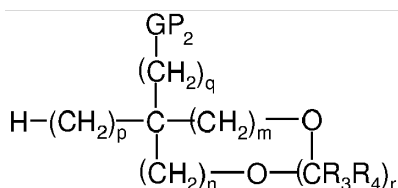


b) esterificación del polímero (XXV) por unos compuestos  $R_2\text{-GP}_1$ , y

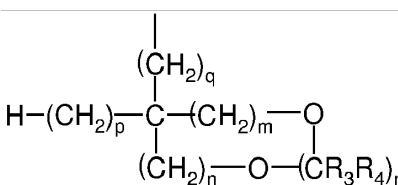


5 en las que  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  y  $r$  son tal como se han definido anteriormente, y  $\text{GP}_1$  y  $\text{GP}_2$  son unos grupos salientes, en particular seleccionados independientemente de entre  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OTs}$ ,  $\text{OMs}$ ,  $-\text{Cl}$  y  $-\text{Br}$ .

Durante la etapa b), los compuestos de fórmula  $R_2\text{-GP}_1$  (o  $\text{GP}_1\text{-(R}_7\text{O)}_z\text{R}_8$ ) y



10 reaccionan de manera no regioselectiva con las funciones carboxílicas o carboxilato, lo cual lleva al injerto estadístico de los grupos  $R_2$ , y



15 sobre las funciones carboxilato o carboxílica del polímero obtenido al final de la etapa a2), en particular de fórmula (XXV). Por lo tanto, la mezcla de polímeros obtenida al final de la etapa b) comprende el polímero tal como se ha definido anteriormente. Así, se prefiere el primer modo de realización del procedimiento (que comprende la etapa a1)) ya que permite obtener el polímero con una pureza mejorada con respecto al segundo modo de realización.

20 Preferentemente, la etapa de copolimerización se efectúa por polimerización radicalaria, típicamente en presencia de un iniciador y de un agente de transferencia.

25 El iniciador es, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, un par oxidorreductor, siendo el agente oxidante en particular el persulfato de amonio y siendo el agente reductor en particular el metabisulfito de metal alcalino, por ejemplo de sodio, o un cebador azoico hidrosoluble como, por ejemplo, el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) o el dihidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida).

30 El agente de transferencia puede ser, en particular, un metalilsulfonato de sodio, un 2-mercaptoetanol, el ácido mercaptoacético, el ácido mercaptosuccínico o un alquilmercaptano.

El procedimiento se puede realizar en lotes o de manera semicontinua, y es preferentemente semicontinuo.

35 Durante la polimerización, el pH está generalmente ajustado entre 1 y 3, preferentemente del orden de 2, según unos métodos conocidos por el experto en la materia.

La temperatura durante la polimerización es generalmente de 40 a 80°C, preferentemente de 60 a 70°C.

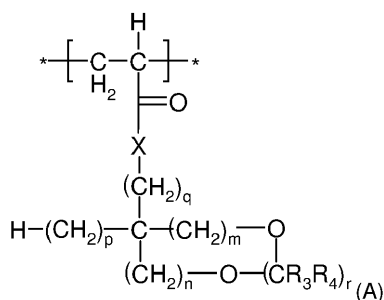
40 Preferentemente, los procedimientos de preparación descritos anteriormente no utilizan unos monómeros de acrilatos de alquilo inferior (en particular el acrilato de metilo o de etilo) o de hidroxialquilo inferior (en particular el acrilato de 2-hidroxietilo), contrariamente a los procedimientos de preparación de algunos fluidificantes de la técnica anterior. Estos monómeros son delicados de utilizar debido a su bajo punto de inflamación (próximo a 2°C y 15°C para el acrilato de metilo y de etilo) o a su toxicidad en el caso del acrilato de 2-hidroxietilo. Además, los alcoholes liberados correspondientes son volátiles (COV) en el caso del metanol y del etanol y/o tóxicos en el caso el etilenglicol y del metanol. Los monómeros utilizados en los procedimientos de preparación según la invención son ventajosamente poco tóxicos y tienen unos puntos de inflamación elevados, lo cual es ventajoso en términos de seguridad.

Utilizaciones

5 Según un tercer aspecto, la invención se refiere a la utilización del polímero tal como se ha definido anteriormente a título de fluidificante (o plastificante) para unas composiciones hidráulicas, en particular para mejorar el mantenimiento de fluidez de composiciones hidráulicas en el tiempo, generalmente hasta una hora, incluso más de dos horas, después de la mezcla de los componentes de la composición hidráulica y para inhibir la formación de fisuras en la composición hidráulica endurecida.

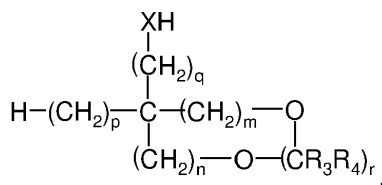
10 Sin querer estar ligado a una teoría particular, el buen mantenimiento de fluidez se puede explicar gracias a la estructura específica de los polímeros según la invención, que cambia con el tiempo en la composición hidráulica, que es un medio alcalino, generalmente de pH comprendido entre 11 y 13.

15 En efecto, en estas condiciones, se observa una hidrólisis progresiva de las funciones éster (X representa O) o amida (X representa NH) laterales del motivo de fórmula (A):



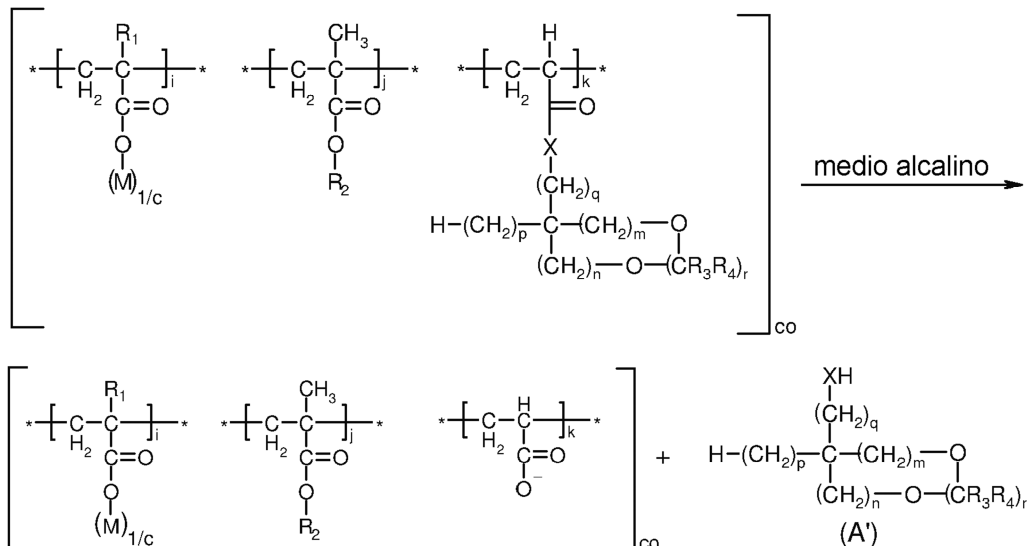
en la composición hidráulica, que genera a lo largo del tiempo:

- 20 - unas funciones carboxilato sobre el polímero, susceptibles de adsorberse sobre los granos de ligante hidráulico, creando así una repulsión entre los granos y permitiendo así mantener una buena fluidez de la composición hidráulica,
- 25 - un alcohol (X representa O) o una amina (X representa NH) de fórmula (A') siguiente



en la que X, m, n, p, q y r son tal como se han definido anteriormente.

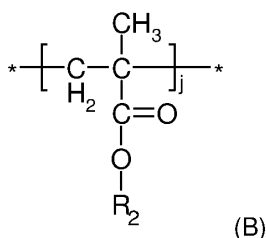
30 según el esquema 1 siguiente.



El compuesto de fórmula (A'), en particular cuando X representa O, en particular 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano, permite ventajosamente evitar la formación de fisuras en las composiciones hidráulicas endurecidas, como se describe en la patente US nº 6.251.180. Por lo tanto, hay un doble efecto del polímero según la invención:

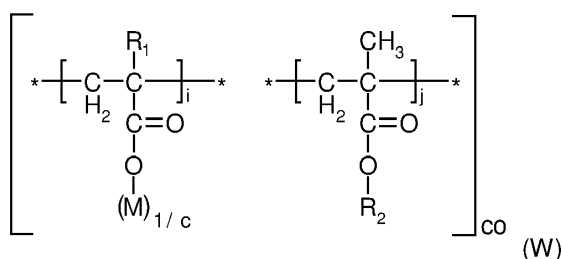
- mejora del mantenimiento de fluidez de la composición hidráulica en el tiempo,
- inhibición de la formación de fisuras en las composiciones hidráulicas endurecidas.

Por el contrario, la función éster del motivo de fórmula (B):



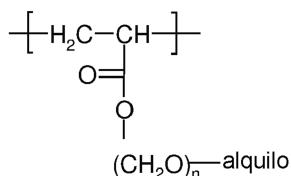
es estable en medio alcalino. Por lo tanto, es posible modular la hidrólisis del polímero variando el contenido respectivo de los diferentes motivos en el polímero.

Se ha demostrado que el mantenimiento de fluidez de una composición hidráulica que comprende como adyuvante un polímero según la invención mejora con respecto al de una composición hidráulica que comprende como adyuvante un polímero exento de funciones ésteres laterales hidrolizables, en particular de fórmula (W) siguiente:



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, M, c, i y j son tal como se han definido anteriormente.

Además, se ha demostrado que el mantenimiento de fluidez de una composición hidráulica que comprende como adyuvante un polímero según la invención mejora con respecto al de una composición hidráulica que comprende como adyuvante un polímero que comprende unos motivos portadores de funciones laterales ésteres hidrolizables de tipo éster de éter de alquil-poli(etilenglicol) de fórmula siguiente:



Según un cuarto aspecto, la invención se refiere a la utilización de un polímero tal como se ha definido anteriormente para la preparación de una composición hidráulica que comprende:

- un polímero tal como se ha definido anteriormente,
- un ligante hidráulico,
- por lo menos un granulado, y
- agua.

Las composiciones hidráulicas pueden ser en particular hormigón, mortero o yeso.

Las composiciones hidráulicas se preparan de manera clásica mezclando los constituyentes mencionados anteriormente. La invención se refiere asimismo al procedimiento de preparación de una composición hidráulica que comprende la etapa de mezclado:

- de un polímero tal como se ha definido anteriormente,
- de un ligante hidráulico,

- de por lo menos un granulado,
- de agua,

siendo los componentes añadidos en cualquier orden.

5 El polímero según la invención puede ser añadido a otros componentes de la composición hidráulica en seco (generalmente en polvo) o en solución, preferentemente en solución acuosa. Así, según otro aspecto, la invención se refiere a un fluidificante (o plastificante) para composiciones hidráulicas que comprenden el polímero, tal como se ha definido anteriormente, en solución en un disolvente, en particular en solución acuosa, preferentemente del 5 al 10 50% en peso de polímero, en particular del 10 al 30% en peso, particularmente del orden del 20% en peso con respecto al peso total de la solución. El agua de dicha solución acuosa puede ser, en particular, el agua de la prehumidificación. Por "agua de prehumidificación" se entiende una parte del agua total, que sirve para humidificar los granulados antes de la mezcla que permite simular el estado higrométrico de los granulados, frecuentemente 15 húmedo, en una fábrica de hormigón o en la obra. Dicha solución acuosa que comprende el polímero puede eventualmente comprender otros aditivos, por ejemplo un agente anti-espuma, un aditivo anti-arrastre de aire, un acelerador o retardador del fraguado, un agente modificador de la reología, otro fluidificante (plastificante o superplastificante) y/o cualquier otro aditivo utilizado clásicamente en las composiciones hidráulicas. En un modo de realización preferido, dicha solución acuosa que comprende el polímero comprende un fluidificante, en particular un superplastificante, por ejemplo un superplastificante CHRYSO®Fluid Premia 180 o CHRYSO®Fluid Premia 196.

20 Por "granulados" se entiende un conjunto de granos minerales de diámetro medio comprendido entre 0 y 125 mm. Según su diámetro, los granulados se clasifican en una de las seis familias siguientes: rellenos, arenillas, arenas, gravas, gravillas y balastos (norma XP P 18-545). Los granulados más utilizados son los siguientes:

- 25 - los rellenos, que tienen un diámetro inferior a 2 mm y para los cuales por lo menos el 85% de los granulados tiene un diámetro inferior a 1,25 mm y por lo menos el 70% de los granulados tiene un diámetro inferior a 0,063 mm,
- 30 - las arenas de diámetro comprendido entre 0 y 4 mm (en la norma 13-242, pudiendo ir el diámetro hasta los 6 mm),
- las gravas de diámetro superior a 6,3 mm,
- 35 - las gravillas de diámetro comprendido entre 2 mm y 63 mm.

Las arenas están por lo tanto comprendidas en la definición de granulado según la invención.

Los rellenos pueden ser en particular de origen cálcico o dolomítico.

40 Durante la etapa de mezclado, se pueden añadir otros aditivos, por ejemplo una adición mineral y/o unos aditivos, por ejemplo un aditivo anti-arrastre de aire, un agente anti-espuma, un acelerador o retardador del fraguado, un agente modificador de la reología, otro fluidificante (plastificante o superplastificante), en particular un superplastificante, por ejemplo un superplastificante CHRYSO®Fluid Premia 180 o CHRYSO®Fluid Premia 196.

45 Por "adición mineral" se entiende un material mineral finamente dividido utilizado en el hormigón con el fin de mejorar ciertas propiedades o de conferirle unas propiedades particulares. La norma NF EN 206-1 distingue dos tipos de adiciones minerales: las adiciones casi inertes (de tipo I) y las adiciones de carácter puzolánico o hidráulico latente (de tipo II).

50 Las adiciones de tipo I son:

- los rellenos calizos, de acuerdo con EN 12620:2000
- los pigmentos, de acuerdo con EN 12878
- 55 - las adiciones calizas, de acuerdo con la norma NF P 18-508
- las adiciones silíceas, de acuerdo con la norma NF P 18-509

Las adiciones de tipo II agrupan:

- 60 - las cenizas volantes, de acuerdo con la norma NF EN 450
- los humos de sílice, de acuerdo con EN 13263-1

Generalmente, en la composición hidráulica se utiliza del 0,1 al 3%, en particular entre el 1,0 y el 2,0%, en peso de extracto seco, de polímero según la invención.

65 Según un quinto aspecto, la invención se refiere a una composición hidráulica que comprende:

- un polímero según la invención, tal como se ha definido anteriormente,
- un ligante hidráulico,
- un granulado,
- agua.

5

La composición hidráulica puede comprender además los aditivos mencionados anteriormente.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento de mejora del mantenimiento de fluidez en el tiempo de una composición hidráulica que comprende una etapa que consiste en poner en contacto una composición hidráulica o un constituyente de una composición hidráulica con un polímero tal como se ha definido anteriormente. Los constituyentes de una composición hidráulica son, en particular, los mencionados anteriormente.

10

### Figura

La figura 1 adjunta representa la extensión en mm en función del tiempo en min de las composiciones de mortero del ejemplo 2, que comprende:

- o bien el polímero (A) del ejemplo comparativo (círculos),
- o bien los polímeros (C1) y (C2) del ejemplo comparativo 2 (respectivamente triángulos y cruces),
- o bien el polímero (B) según la invención del ejemplo 1 (cuadrados).

20

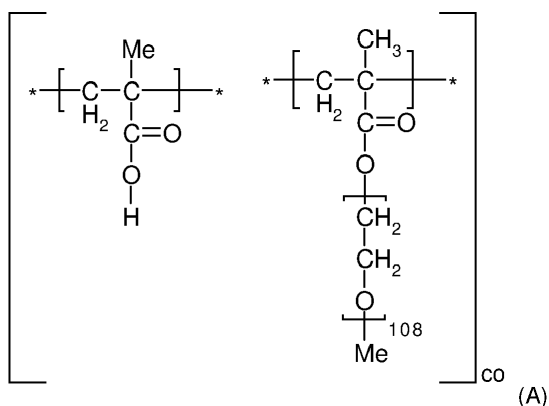
La figura 2 adjunta representa la contracción en  $\mu\text{m}/\text{m}$  en función del tiempo en días de las composiciones del mortero del ejemplo 4, que comprende:

- o bien ningún adyuvante (XXX),
- o bien el 0,5% en peso seco de alcohol 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano (XXX),
- o bien el 1% en peso seco de alcohol 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano (XXX),
- o bien el 3% en peso seco de polímero (B) según la invención del ejemplo 1 (XXX).

25

### Ejemplo

#### Ejemplo comparativo: Síntesis de un polímero de fórmula (A) sin cadena lateral hidrolizable



35

En un reactor de vidrio, equipado con una agitación mecánica y con un refrigerante, se ha introducido en el fondo de la cuba una solución acuosa (231 g) que contiene una mezcla de metililsulfonato de sodio (1,4 g) (ALTICHEM) y de metabisulfato de sodio (3,1 g) (ALTICHEM). El pH de la mezcla se ajustó a 2 mediante la adición moderada de ácido sulfúrico al 96% (0,4 g) (ALTICHEM). La mezcla se mantuvo bajo fuerte agitación y bajo fuerte burbujeo de nitrógeno durante 1h y se llevó a una temperatura de 65°C. Se añadió después, y en paralelo, una solución acuosa (100 g) que contiene persulfato de amonio (3,7 g) (ALTICHEM) y una solución que contiene metacrilato de MPEG 4750 (642,1 g) (CHRYSO) y ácido metacrílico (18,5 g) (EVONIK). Los tiempos de adición fueron de 3h para la mezcla de monómeros y de 4h para la solución de persulfato de amonio. Después de una hora de agitación a 65°C, la mezcla de reacción se enfrió hasta 20°C y se diluyó en agua en una cantidad del 20% de extracto seco.

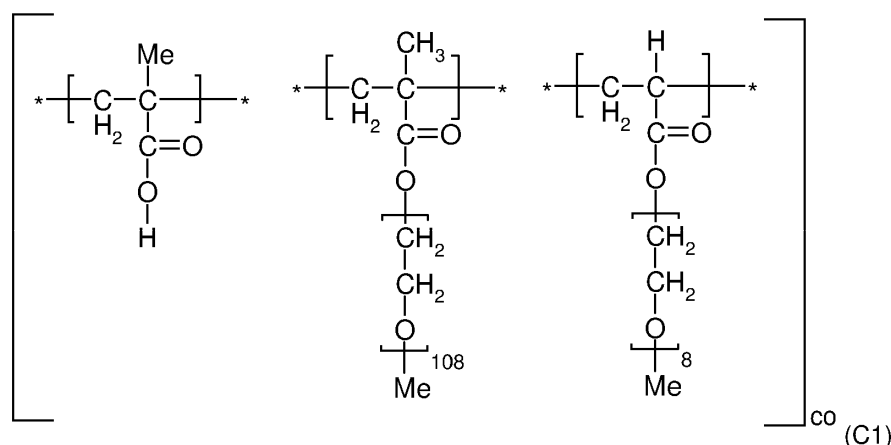
40

#### Ejemplo comparativo 2: Síntesis de polímeros de fórmulas (C1) y (C2) que comprenden una cadena lateral hidrolizable de tipo éster de éter de alquilpoli(etilenglicol)

\* Polímero (C1) que comprende una cadena lateral hidrolizable de tipo acrilato de MPEG350

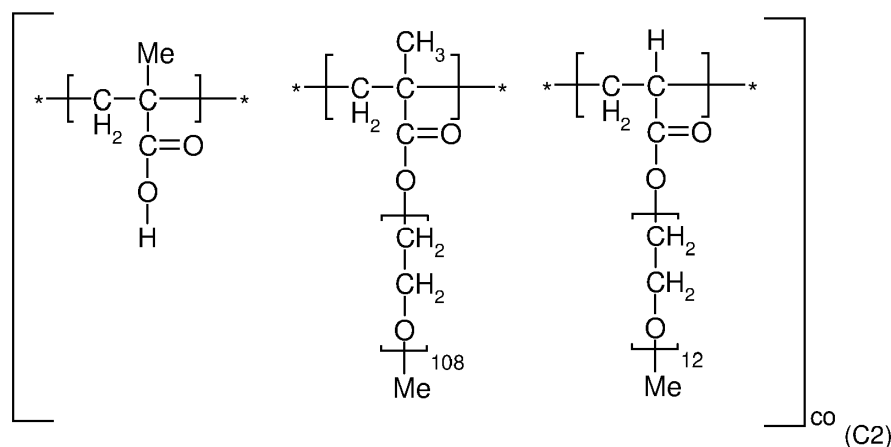
50





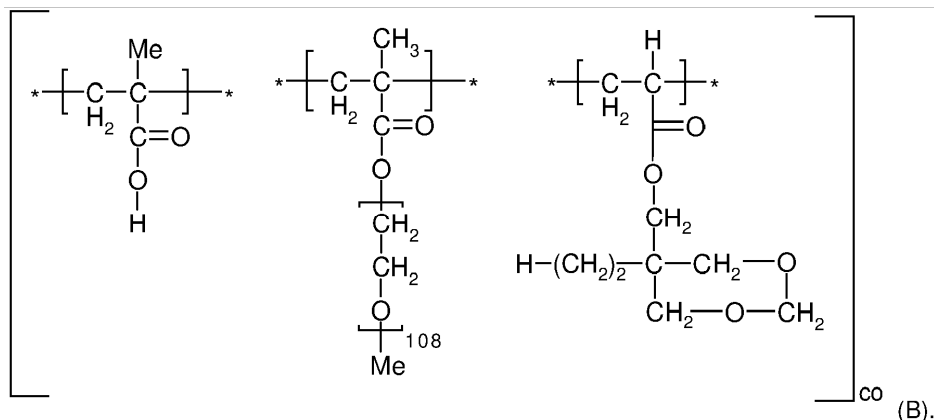
5 En un reactor de vidrio, equipado con una agitación mecánica y con un refrigerante, se ha introducido en el fondo de la cuba una solución acuosa (350 g) que contiene una mezcla de metililsulfonato de sodio (1,14 g) (ALTICHEM) y metabisulfito de sodio (1,72 g) (ALTICHEM). El pH de la mezcla se ajustó a 2 mediante la adición moderada de ácido sulfúrico al 96% (0,9 g). La mezcla se mantuvo bajo fuerte agitación y bajo fuerte burbujeo de nitrógeno durante 1h y se llevó a una temperatura de 65°C. Se añadió después, y en paralelo, una solución acuosa (100 g) que contiene persulfato de amonio (1,3 g) (ALTICHEM) y una solución que contiene metacrilato de MPEG 4750 (506 g) (CHRYSO), ácido metacrílico (1,6 g) (EVONIK) y acrilato de MPEG 350 (47,4 g) (Sartomer CD551). Los tiempos de adición fueron de 3h para la mezcla de monómeros y de 4h para la solución de persulfato de amonio. Después de una hora de agitación a 65°C, la mezcla de reacción se enfrió hasta 20°C y se diluyó en agua en una cantidad del 20% de extracto seco.

15 \* Polímero (C2) que comprende una cadena lateral hidrolizable de tipo acrilato de MPEG550



20 En un reactor de vidrio, equipado con una agitación mecánica y con un refrigerante, se ha introducido en el fondo de la cuba una solución acuosa (290 g) que contiene una mezcla de metililsulfonato de sodio (0,99 g) (ALTICHEM) y metabisulfito de sodio (1,49 g) (ALTICHEM). El pH de la mezcla se ajustó a 2 mediante la adición moderada de ácido sulfúrico al 96% (0,9 g) (ALTICHEM). La mezcla se mantuvo bajo fuerte agitación y bajo fuerte burbujeo de nitrógeno durante 1h y se llevó a una temperatura de 65°C. Se añadió después, y en paralelo, una solución acuosa (100 g) que contiene persulfato de amonio (1,79 g) (ALTICHEM) y una solución que contiene metacrilato de MPEG 4750 (438 g) (CHRYSO), ácido metacrílico (0,7 g) (EVONIK) y acrilato de MPEG 550 (66,3 g) (Sartomer CD278). Los tiempos de adición fueron de 3h para la mezcla de monómeros y de 4h para la solución de persulfato de amonio. Después de una hora de agitación a 65°C, la mezcla de reacción se enfrió hasta 20°C y se diluyó en agua en una cantidad del 20% de extracto seco.

**Ejemplo 1: Síntesis de un polímero según la invención, que comprende unas cadenas laterales hidrolizables de fórmula (B):**



5

En un reactor de vidrio, equipado con una agitación mecánica y con un refrigerante, se ha introducido en el fondo de la cuba una solución acuosa (332 g) que contiene una mezcla de metalilsulfonato de sodio (1,3 g) (ALTICHEM) y metabisulfito de sodio (1,2 g) (ALTICHEM). El pH de la mezcla se ajustó a 2 por adición moderada de ácido sulfúrico al 96% (0,5 g). La mezcla se mantuvo bajo fuerte agitación y bajo fuerte burbujeo de nitrógeno durante 1h y se llevó a una temperatura de 65°C. Se añadió después, y en paralelo, una solución acuosa (100 g) que contiene persulfato de amonio (1,4 g) (ALTICHEM) y una solución que contiene metacrilato de MPEG 4750 (520 g) (CHRYSO), ácido metacrílico (0,3 g) (EVONIK) y acrilato de formaltrimetilolpropano cíclico (43,5 g) (Sartomer SR531).

10

Los tiempos de adición fueron de 3h para la mezcla de monómeros y de 4h para la solución de persulfato de amonio. Después de una hora de agitación a 65°C, la mezcla de reacción se enfrió hasta 20°C y se diluyó en agua en una cantidad del 20% de extracto seco.

15

### Ejemplo 2: Utilización de los polímeros (A) y (B) como fluidificantes

Los dispersantes al 20% de extracto seco (que consiste en una mezcla de polímeros (A), (B), (C1) o (C2) al 20% en agua) se evaluaron mediante la medición de la trabajabilidad en mortero. La composición del mortero fue la de la tabla 1:

20

Componente	Masa (g)
CEM I 52,5 N LE HAVRE	624,9
Relleno calizo ERBRAY	412,1
Arena AFNOR	1350
Fulchiron (arena correctora)	587
Agua total	375

25

Tabla 1: composición del mortero

La trabajabilidad se evaluó por medición del diámetro de extensión (slump flow - diámetro del charco formado después del flujo) como sigue. Se ha rellenado un molde sin fondo de forma troncocónica, de reproducción a escala 0,5 del cono de Abrams (véase la norma NF 18-451, 1981) con las dimensiones siguientes:

30

Diámetro del círculo de la base superior	5 cm
Diámetro del círculo de la base inferior	10 cm
Altura	15 cm

35

Después del amasado del mortero que contiene el polímero, se rellenó el molde, se enrasó después la superficie superior del cono y después el cono se levantó verticalmente, y se midió la extensión a 90° con una cinta métrica. El resultado de la medición de la extensión es la media de los 2 valores con +/- 10 mm. Los ensayos se realizaron a 20°C. Los ensayos se repitieron a diferentes plazos, a 5, 30, 60, 90 y 120 minutos según 2 diámetros.

40

Los porcentajes en peso de polímero (A), (B), (C1) o (C2) en seco se ajustaron con el fin de obtener un valor de extensión inicial de 250 ± 20 mm. Así, se utilizaron en el mortero respectivamente el 0,5%, el 1,2%, el 2,2% y el 2,5% de polímero (A), (B), (C1) o (C2) en peso seco. La dosis de polímero (B), (C1) o (C2) a utilizar es por lo tanto más importante que la dosis de polímero (A), lo cual se puede explicar por el hecho de que inicialmente (es decir, antes de la hidrólisis de las funciones ésteres), los polímeros (B), (C1) y (C2), que comprenden unos monómeros hidrolizables, comprenden en proporción menos funciones carboxilato aptas para unirse a los granos de ligante

hidráulico que el polímero (A). Los porcentajes en peso de los polímeros (C1) y (C2), por extracto seco son del mismo orden de tamaño, lo cual se explica por que las estructuras químicas son parecidas a estos dos polímeros.

La evolución de la extensión a lo largo del tiempo se ilustra en la figura 1 adjunta.

Estos resultados muestran que el mantenimiento de fluidez en el tiempo mejora claramente cuando se utiliza el polímero (B) según la invención. La fluidez se mantiene por lo menos durante dos horas después de la mezcla de los constituyentes del mortero, mientras que disminuye de manera significativa con los otros tres polímeros durante la primera hora.

**Ejemplo 3: Formulación del polímero (B) con el superplastificante CHRYSO®Fluid Premia 180:**

Se reprodujo el ejemplo 2 añadiendo un superplastificante CHRYSO®Fluid Premia 180 a la composición además del polímero (B) según la invención. Los porcentajes en peso de polímero (B) y de CHRYSO®Fluid Premia 180 se ajustaron con el fin de obtener un valor de extensión inicial de  $250 \pm 20$  mm. Así, se utilizó el 1,1% de la mezcla de polímero (B) y de CHRYSO®Fluid Premia 180 en peso seco en el mortero. La dosis de la mezcla de los dos polímeros es inferior a la del polímero (B) utilizado solo (véase el ejemplo 2), lo cual se puede explicar por un carácter reductor del agua de CHRYSO®Fluid Premia 180 más significativo, permitiendo disminuir la dosificación global.

La evolución de la extensión a lo largo del tiempo se describe en la tabla 2 siguiente:

Tiempo (min.)	Extensión (mm)
	Mezcla de polímero (B) + CHRYSO®Fluid Premia 180 (1,1%)
5	235
30	180
60	165
90	150
120	110

Tabla 2: Evolución de la extensión a lo largo del tiempo

**Ejemplo 4: Utilización del polímero (B) para inhibir la formación de fisuras en las composiciones hidráulicas endurecidas.**

1) Preparación del mortero según la norma NF 196-1 de abril de 2006.

Las proporciones en masa eran las siguientes: una parte de cemento, tres partes de arena normalizada y media parte de agua (relación agua/cemento = 0,5). Una mezcla para tres muestras estaba constituida por (450 g) de cemento y por 1350 g de arena y 225 g de agua. La composición del mortero era la de la tabla 3.

Componente	Masa(g)
CEM I 52,5 N SPLC	450
Arena AFNOR	1350
Agua total	225

Tabla 3: Composición del mortero

El modo de realización de amasado fue el siguiente:

- a) Introducción del agua y del cemento en el bol y eventualmente del adyuvante (polímero (B) (2% en peso seco) o 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano (el 0,5% o el 1% en peso seco)) teniendo cuidado de evitar cualquier pérdida de agua o de cemento;
- b) En cuanto el agua y el cemento entran en contacto, se pone en marcha inmediatamente el amasador a velocidad reducida iniciando al mismo tiempo un cronometraje de las etapas de amasado. Además, el registro del tiempo de inicio con un minuto de tolerancia, se considera como el "tiempo cero". Después de 30 s de amasado, se introduce regularmente toda la arena durante los 30 s siguientes;
- c) Parada del amasador durante 90 s. Durante 30 s, se ha retirado mediante una rasqueta de caucho o de plástico todo el mortero que se ha adherido a las paredes y en el fondo del bol, y se ha colocado en el centro del bol;
- d) Reanudación del amasado a alta velocidad.

2) Confección de las muestras y conservación antes del desmoldeo según la norma NF 196-1 de abril de 2006

La confección de las muestras y su conservación antes del desmoldeo se realizan de acuerdo con la norma NF EN 196-1.

5

3) Métodos de ensayos de determinación de la contracción según la norma NF P 15-433 de febrero de 1994

La contracción del mortero está directamente relacionada con el agrietamiento, como se explica en la solicitud EP 1 027 303.

10

Para las evaluaciones de la contracción, se han comparado unas muestras con y sin adyuvante.

Las muestras sin adyuvante sirven de control.

15

Las muestras que comprenden 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano (alcohol (A') en la solicitud) sirven de ejemplo comparativo. A título de comparación, si se considera que todas las funciones ésteres del polímero (B) se escinden para formar el alcohol 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano, la muestra que comprende el 2% en peso seco del polímero (B) según la invención comprende el 0,7% de alcohol 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano.

20

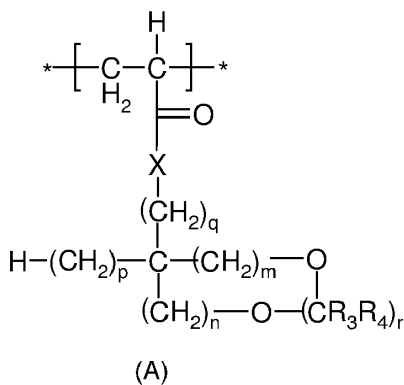
La evolución de la contracción de las muestras a lo largo del tiempo se ilustra en la figura 2 adjunta.

Se observa una disminución de la contracción del 23% para una dosificación del 3% másico de polímero (B). La disminución de la contracción es más significativa con el 3% másico de polímero (B) como adyuvante que con el 0,5 o el 1% másico de alcohol 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano.

25

REIVINDICACIONES

1. Polímero que comprende una cadena principal que comprende unos motivos de fórmula (A):



5

y unas cadenas laterales que comprenden unos grupos  $R_2$ ,

en la que:

10

- X representa O o NH,
- $R_2$  representa un grupo  $(R_7\text{O})_zR_8$ , con:

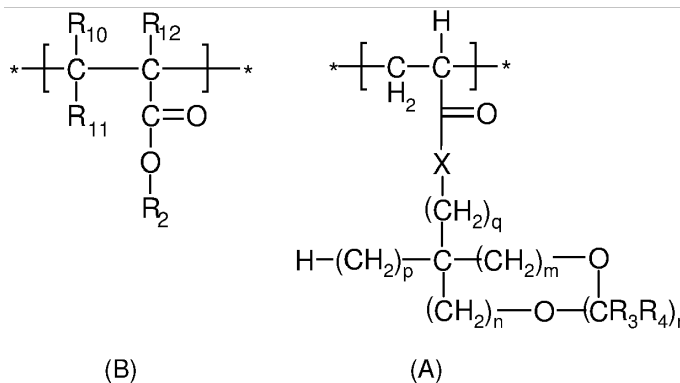
15

- $R_7$  que representa un grupo alquileo de  $C_2-C_3$ ,
- $R_8$  que representa H, un alquilo, un cicloalquilo de  $C_1-C_{12}$  o un arilo eventualmente sustituidos, y
- z que representa un número entero de 1 a 250,

20

- m, n, p y q representan independientemente un número entero comprendido entre 0 y 3,
- r representa un número entero comprendido entre 1 y 3,
- $R_3$  y  $R_4$  representan independientemente H o un grupo alquilo de  $C_1-C_6$ .

2. Polímero según la reivindicación 1, que comprende unos motivos de fórmulas (A) y (B) siguientes



25

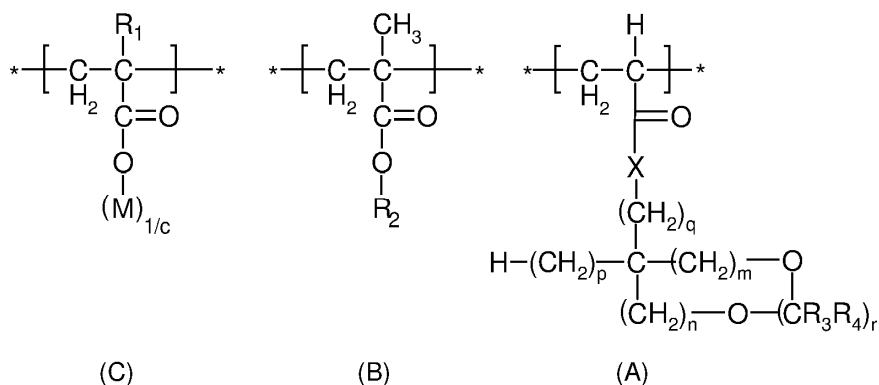
en las que:

30

- X, m, n, p, q, r,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son tal como se han definido en la reivindicación 1,
- $R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  representan independientemente un grupo seleccionado de entre H, alquilo, -COO-alquilo,  $\text{COOR}_2$  y  $\text{COO}(\text{M})_{1/c}$ , en el que M representa un catión y c es un número entero que representa la valencia del catión M.

35

3. Polímero según la reivindicación 2, que comprende los motivos de fórmulas (A), (B) y (C) siguientes:

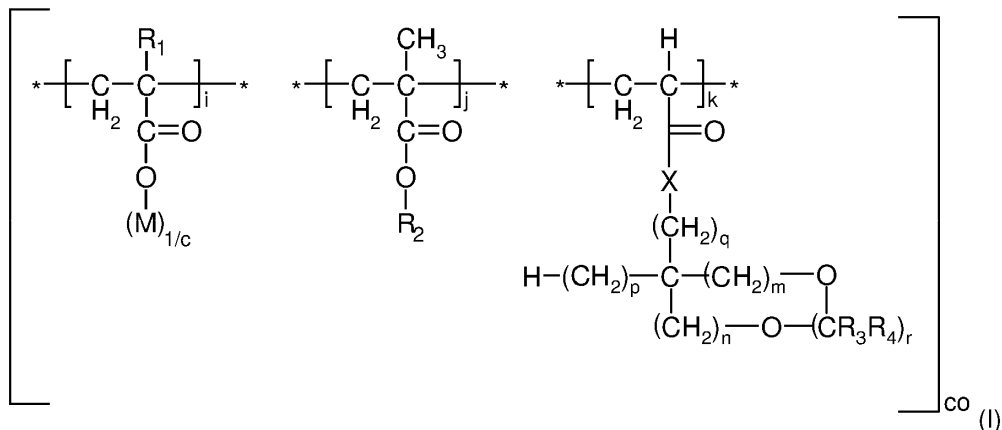


en las que:

- 5
- X, m, n, p, q, r, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son tal como se han definido en la reivindicación 2,
  - R<sub>1</sub> representa H o un metilo,
  - M representa H o un catión y c es un número entero que representa la valencia del catión M.

4. Polímero según la reivindicación 3, de fórmula (I) siguiente

10



en la que:

- 15
- i, j y k representan independientemente un número entero de 1 a 1000,
  - X, M, c, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, m, n, p, q y r son tal como se han definido en la reivindicación 3.

5. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que:

- 20
- q representa 0 o 1, y/o
  - p representa 0, 1 o 2, y/o
  - m representa 1, y/o
  - n representa 1, y/o
  - r representa 1.

25

6. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan independientemente H, un metilo o un etilo, representando R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> preferentemente H.

7. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que:

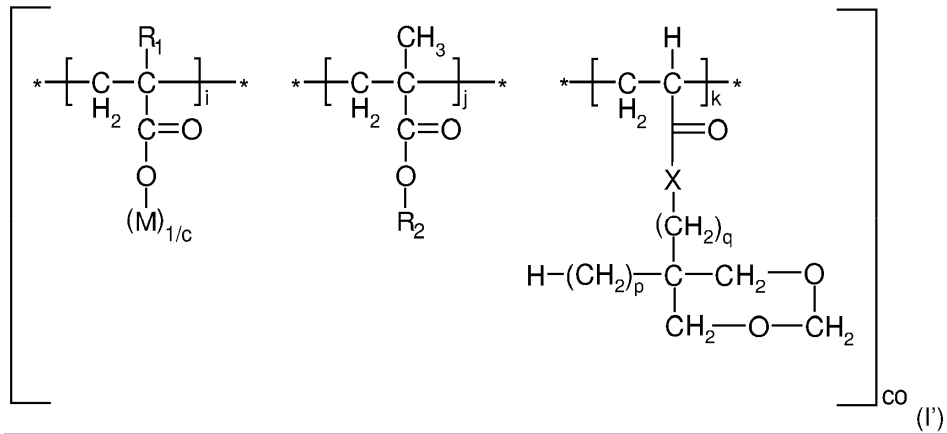
- 30
- la relación i/(i+j+k) es de 0,01 a 0,8, y/o
  - la relación j/(i+j+k) es de 0,01 a 0,65, y/o
  - la relación k/(i+j+k) es de 0,05 a 0,90.

35

8. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende del 2 al 10% en masa de unidad de fórmula (A).

9. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, de masa molecular en peso de 5000 a 500000 g/mol.

10. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el polímero tiene la fórmula (I') siguiente:

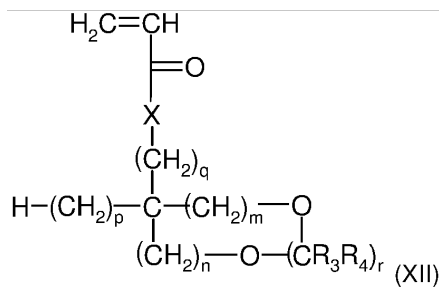


5

en la que X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, M, c, i, j, k, p y q son tal como se han definido en la reivindicación 4.

11. Procedimiento de preparación de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, que comprende una etapa a1) de copolimerización de un monómero de fórmula (XII) siguiente:

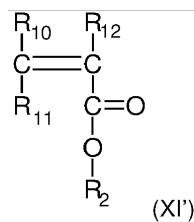
10



en la que X, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, m, n, p, q y r son tal como se han definido en la reivindicación 2,

15

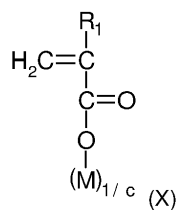
con un monómero de fórmula (XI') siguiente:



en la que R<sub>2</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son tal como se han definido en la reivindicación 2.

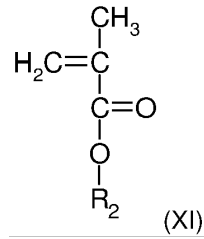
20

12. Procedimiento de preparación según la reivindicación 11, que comprende una etapa a1) de copolimerización de monómeros de fórmulas (X), (XI) y (XII) siguientes:

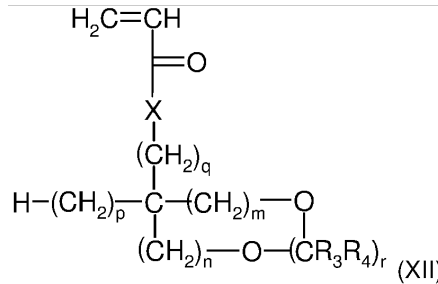


25

en la que R<sub>1</sub>, M y c son tal como se han definido en la reivindicación 3,



en la que R<sub>2</sub> es tal como se ha definido en la reivindicación 3,



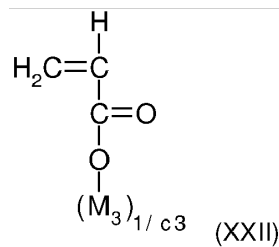
5

en la que X, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, m, n, p, q y r son tal como se han definido en la reivindicación 3.

13. Procedimiento de preparación de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, que comprende las etapas que consisten en:

10

a2) copolimerizar un monómero de fórmula (XXII) siguiente:

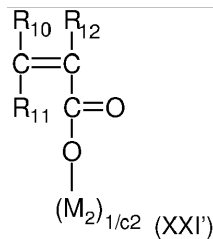


15

en la que M<sub>3</sub> representa H, un catión metálico o un catión amonio y c<sub>3</sub> es un número entero que representa la valencia del catión M<sub>3</sub>,

con un monómero de fórmula (XXI') siguiente:

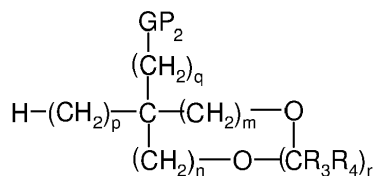
20



en la que R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son tal como se han definido en la reivindicación 2, M<sub>2</sub> representa H, un catión metálico o un catión amonio, y c<sub>2</sub> es un número entero que representa la valencia del catión M<sub>2</sub>.

25

b) esterificación del polímero obtenido durante la etapa a2) por unos compuestos R<sub>2</sub>-GP<sub>1</sub> y



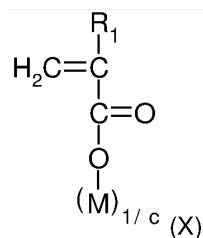


en los que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, m, n, p, q y r son tal como se han definido en la reivindicación 2 y GP<sub>1</sub> y GP<sub>2</sub> son unos grupos salientes, en particular seleccionados independientemente de entre -OH, -OTs, OMs, -Cl y -Br.

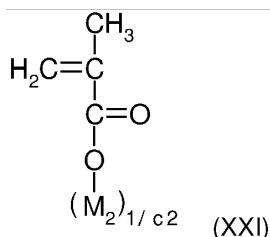
14. Procedimiento de preparación según la reivindicación 13, que comprende las etapas que consisten en:

5

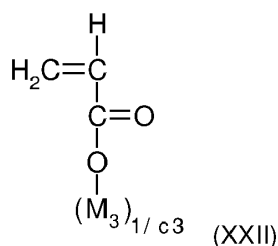
a2) copolimerizar unos monómeros de fórmulas (X), (XXI) y (XXII) siguientes:



10 en la que R<sub>1</sub>, M et c son tal como se han definido en la reivindicación 3,

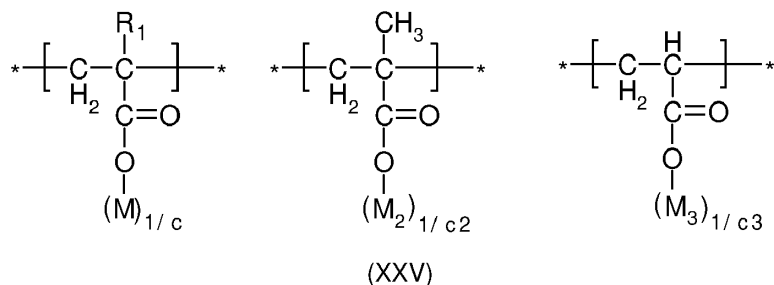


15 en la que M<sub>2</sub> representa H, un catión metálico o un catión amoni, y c2 es un número entero que representa la valencia del catión M<sub>2</sub>,



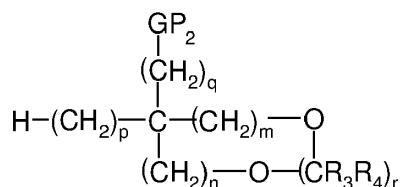
20 en la que M<sub>3</sub> representa H, un catión metálico o un catión amonio, y c3 es un número entero que representa la valencia del catión M<sub>3</sub>,

para obtener un polímero (XXV) que comprende unos motivos de fórmulas siguientes:



25

b) esterificación del polímero (XXV) por unos compuestos R<sub>2</sub>-GP<sub>1</sub>, y



en los que  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  y  $r$  son tal como se han definido en la reivindicación 3, y  $GP_1$  y  $GP_2$  son unos grupos salientes, en particular seleccionados independientemente de entre -OH, -OTs, OMs, -Cl y -Br.

5 15. Utilización del polímero tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para mejorar el mantenimiento de fluidez de composiciones hidráulicas e inhibir la formación de fisuras en las composiciones hidráulicas endurecidas.

10 16. Fluidificante para composiciones hidráulicas que comprende el polímero tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en solución en un disolvente, en particular en solución acuosa, que comprende preferentemente del 5 al 50% en peso de dicho polímero con respecto al peso total de la solución.

17. Composición hidráulica que comprende:

- 15
- un polímero tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
  - un ligante hidráulico,
  - un granulado, y
  - agua.

20 18. Composición hidráulica según la reivindicación 17, en la que la composición hidráulica es hormigón, mortero o yeso.

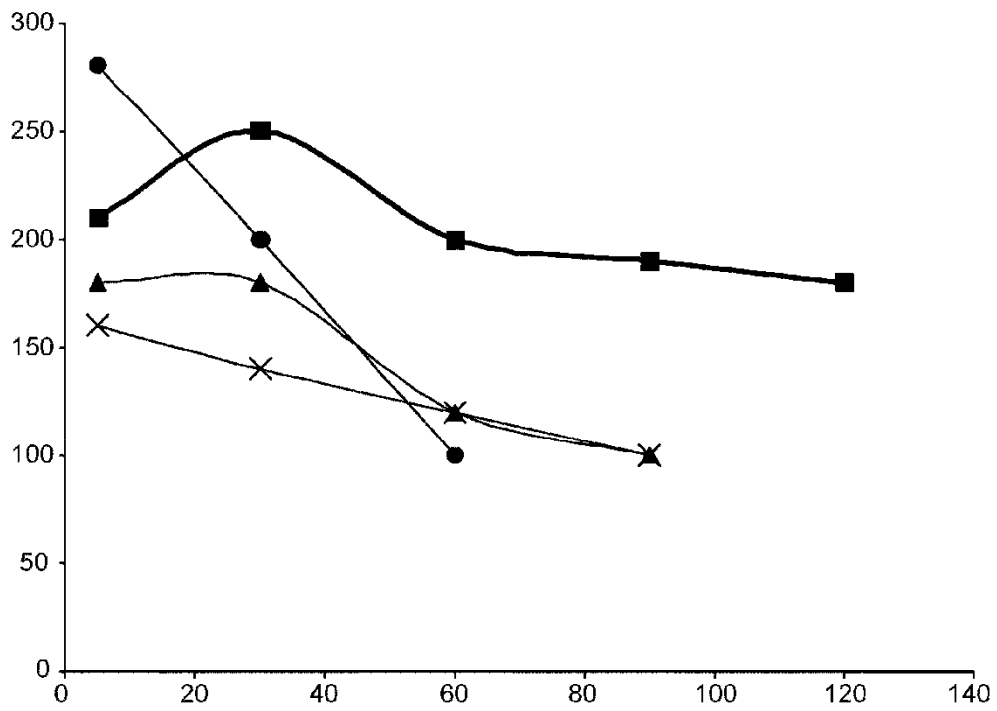


FIG.1

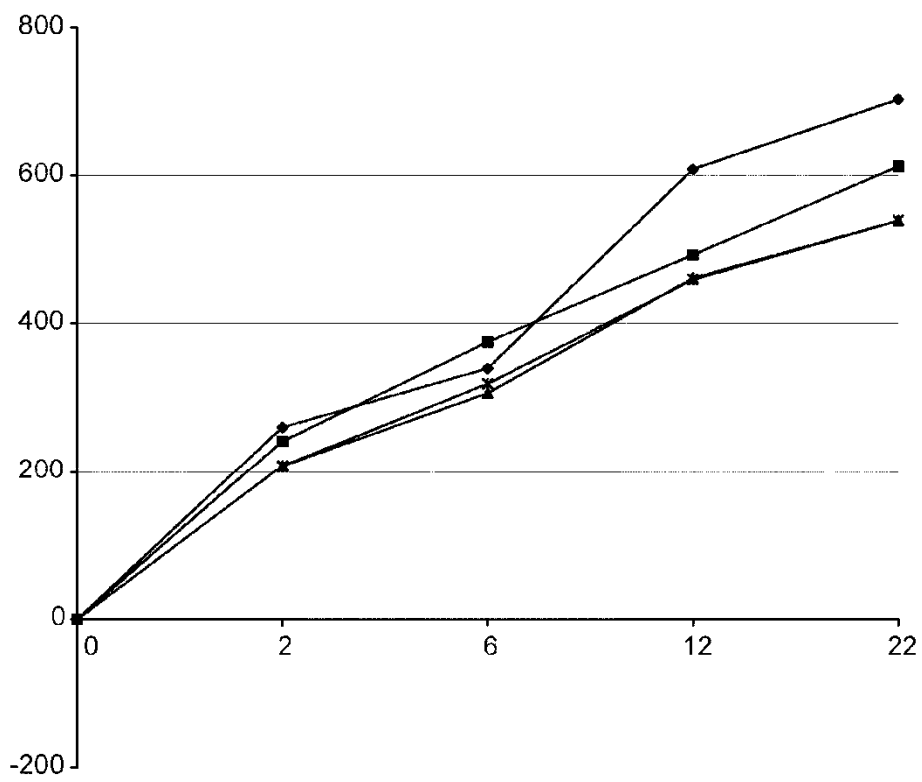


FIG.2