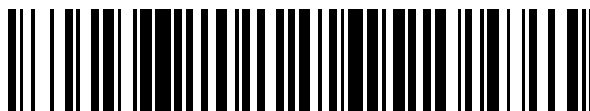


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 260**

51 Int. Cl.:

C08F 220/02 (2006.01)

C08F 222/00 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2006 E 06841081 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 1966258**

54 Título: **Copolímeros constituidos sobre la base de unos derivados de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados y de unos oxialquilenglicol-alquenil-éteres, procedimiento para su preparación y su utilización**

30 Prioridad:

21.12.2005 DE 102005061153

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

25.03.2015

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1- 11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**ALBRECHT, GERHARD;
LORENZ, KLAUS;
SCHOLZ, CHRISTIAN y
WAGNER, PETRA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 532 260 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros constituidos sobre la base de unos derivados de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados y de unos oxialquilenglicol-alqueniil-éteres, procedimiento para su preparación y su utilización

Memoria descriptiva

5 El presente invento se refiere a unos copolímeros que están constituidos sobre la base de unos derivados de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados y de unos oxialquilenglicol-alqueniiléteres, a unos procedimientos para su preparación así como a la utilización de estos copolímeros como agentes aditivos para unas suspensiones acuosas que están constituidas sobre la base de agentes aglutinantes minerales o bituminosos.

10 Es conocido que a unas suspensiones de agentes aglutinantes hidráulicos con el fin de mejorar su elaborabilidad, es decir su aptitud para el amasado, aptitud para la extensión con brocha, atomizabilidad, bombeabilidad o capacidad de fluir (fluidez), se les añaden con frecuencia unos agentes aditivos en forma de agentes dispersantes. Estos agentes aditivos, que por regla general contienen grupos iónicos, están en situación de romper unos aglomerados de materiales sólidos, de dispersar las partículas que se han formado y de este modo mejorar la elaborabilidad especialmente de unas suspensiones concentradas en alto grado. Este efecto se aprovecha deliberadamente en el caso de la producción de unas mezclas de materiales de construcción, que están constituidas sobre la base de un cemento, una cal así como de unos agentes aglutinantes hidráulicos basados en sulfato de calcio, eventualmente también en mezcla con unas porciones orgánicas (p.ej. bituminosas) y por lo demás para unas masas cerámicas, unas masas refractarias y unos materiales de construcción para campos petrolíferos.

20 Con el fin de transformar a estas mezclas de materiales de construcción, que están constituidas sobre la base de los agentes aglutinantes mencionados, en una forma elaborable, presta para el uso, por regla general se necesita esencialmente más cantidad de agua de amasado que la que sería necesaria para el subsiguiente proceso de hidratación o respectivamente de endurecimiento. La proporción de cavidades que han sido formadas por el agua en exceso, posteriormente evaporada, en el cuerpo de construcción, conduce a unas resistencias mecánicas y a unas estabilidades empeoradas de una manera significativa.

25 Con el fin de reducir esta proporción de agua en exceso en el caso de una consistencia de elaboración previamente establecida y/o de mejorar la elaborabilidad en el caso de una relación previamente establecida entre el agua y el agente aglutinante, se emplean unos agentes aditivos que se designan por lo general como agentes para la reducción del agua o de fluidez. Como tales agentes se conocen sobre todo unos productos de policondensación que están constituidos sobre la base de ácidos naftaleno- o alquilnaftaleno-sulfónicos (compárese el documento de solicitud de patente europea EP-A 214 412) o respectivamente unas resinas de melanina y formaldehído que contienen grupos de ácidos sulfónicos (compárese el documento de patente alemana DE-PS 16 71 017).

35 Es desventajoso en el caso de estos agentes aditivos el hecho de que su excelente efecto licuador, en particular en el caso de la construcción con hormigón, solamente se conserva durante un corto intervalo de tiempo. La disminución de la elaborabilidad de las mezclas de hormigones (pérdida por desplome, del inglés "slump-loss") en un breve período de tiempo puede conducir a problemas a problemas en particular en los casos en donde entre la producción y la incorporación del hormigón reciente, condicionado p.ej. por unos largos caminos de transporte y acarreo, existe un gran período de tiempo.

40 Un problema adicional se establece en el caso del uso de tales agentes de fluidez en la minería y en el sector de interiores (deseccación de planchas de cartón yeso, en usos de pavimentos fluidos de anhídrita, producción de piezas acabadas de hormigón) en donde se puede llegar a la liberación del formaldehído tóxico contenido en los productos de un modo condicionado por la producción y por consiguiente a unas cargas considerables en la higiene del trabajo. Por este modito se intentó también ya desarrollar en lugar de ello desarrollar unos agentes de fluidificación del hormigón exentos de formaldehído que están constituidos a base de unos monoésteres del ácido maleico y del estireno, p.ej. de un modo correspondiente al documento EP-A-306 449. El efecto de fluidificación de las mezclas de hormigón se puede mantener con ayuda de estos agentes aditivos durante un período de tiempo suficientemente largo, pero el efecto dispersivo muy elevado, que originalmente existía, se pierde con mucha rapidez después de un almacenamiento de la formulación acuosa del agente de fluidificación condicionado por la hidrólisis del éster polimérico.

50 Este problema no aparece en el caso de agentes de fluidificación que están constituidos a base de unos alquil-poliethylenglicol-alquil-éteres y el anhídrido de ácido maleico de modo correspondiente al EP-A 373 621. Sin embargo, en el caso de estos productos, de modo similar a como en el caso de que se han descrito con anterioridad se trata de unos compuestos con actividad superficial que introducen en la mezcla de hormigón unas porciones indeseablemente altas y de poros de aire en la mezcla de hormigón, de lo cual resultan unas mermas en la resistencia mecánica y la estabilidad del material de construcción endurecido.

Por este motivo es necesario añadir a las soluciones acuosas de estos compuestos poliméricos un agente antiespumante, tal como p.ej. el fosfato de tributilo, unos derivados de siliconas y diferentes alcoholes insolubles en agua en el intervalo de concentraciones de 0,1 a 2 % en peso, referido al contenido de materiales sólidos. La incorporación y la mezclado de estos componentes y el mantenimiento de una forma homogénea, estable en almacenamiento, de las correspondientes formulaciones, se desarrollan de manera muy difícil incluso cuando estos agentes antiespumantes se añaden en forma de unas emulsiones.

Mediante la incorporación completa o por lo menos parcial de una unidad estructural que forma espuma o contra la introducción de aire en el copolímero se puede resolver el problema de la desmezclado de acuerdo con el documento DE 195 13 126 A1.

Sin embargo se ha mostrado que la alta actividad y la pequeña pérdida por desplome de los copolímeros que aquí se describen conducen con frecuencia a unas resistencias mecánicas a las 24 horas, que con frecuencia son insuficientes, del hormigón. También, tales copolímeros no tienen las propiedades óptimas en particular allí donde con una proporción de agua lo más pequeña que sea posible se debe de producir un hormigón unido de una manera especialmente densa y que por lo tanto es muy resistente y muy estable, y se debe de prescindir de un endurecimiento con vapor (como en la industria de las piezas prefabricadas) con el fin de acelerar el proceso de endurecimiento.

Para la resolución de este problema se propusieron, de acuerdo con el documento de solicitud de patente alemana DE 199 26 611 A1, unos copolímeros de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados y de oxialquilenglicol-alqueniéteres que con una pequeña dosificación puedan mantener durante un largo período de tiempo de un modo ajustado a la práctica la elaborabilidad de unas mezclas de materiales de construcción que están concentradas en alto grado junto con una resistencia mecánica que ha aumentado al mismo tiempo mediante una disminución extremada de la relación entre el agua y el agente aglutinante en el estado endurecido del material de construcción. Se ha manifestado como desventajoso el hecho de que los correspondientes copolímeros se pueden producir solamente con unas cadenas poliméricas relativamente cortas y con un peso molecular medio comparativamente bajo, por lo que el efecto dispersivo de estos copolímeros no era óptimo hasta ahora.

El documento de solicitud de patente internacional WO 2005/075529 A2 divulga unos copolímeros que están constituidos sobre la base de unos derivados de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados y unos oxialquilenglicol-alqueniéteres, que se preparan mediante una copolimerización de 25 a 98,99 % en moles de un derivado de ácido mono- o dicarboxílico insaturado, de 1 a 48,9 % en moles de un oxialquilenglicol-alqueniéter, de 0,01 a 6 % en moles de un compuesto vinílico de un poli(alquilenenglicol) o de un éster y de 0 a 60 % en moles de un derivado de un ácido dicarboxílico en presencia de un agente iniciador de la polimerización catalizada por radicales y se pueden utilizar como agentes aditivos para suspensiones acuosas que están constituidas sobre la base de agentes aglutinantes minerales o bituminosos.

El documento de patente de los EE.UU. US 4.471.100 describe unos copolímeros de la fórmula general (I), que se pueden preparar mediante una copolimerización de 25 a 75 % en moles de un poli(alquilenenglicol)-monoalil-éter de la fórmula general (II) con 25 a 75 % en moles de un monómero del tipo de ácido maleico de la fórmula general (III) y de 0 a 50 % en moles de un monómero vinílico copolimerizable con éste en presencia de un agente iniciador de la polimerización así como en presencia o ausencia de un disolvente a unas temperaturas situadas en el intervalo de 0 a 150°C y se pueden emplear como un agente dispersivo para un cemento.

El documento EP 0 894 811 A1 divulga unos copolímeros que están constituidos sobre la base de unos derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados y de unos oxialquilenglicol-alqueniéteres, que se pueden preparar mediante una copolimerización de 1 a 90 % en moles de un derivado de ácido, dicarboxílico insaturado, de 0,5 a 80 % en moles de un oxialquilenglicol-alqueniéter, de 0,5 a 80 % en moles de una imida o/y amida de ácido dicarboxílico insaturado y de 1,0 a 90 % en moles de un monómero vinílico en presencia de un agente iniciador de la polimerización catalizada por radicales y se pueden utilizar como agentes aditivos para agentes aglutinantes hidráulicos.

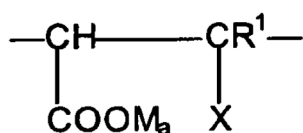
El documento EP 0 606 055 A2 se refiere a unos terpolímeros que están constituidos sobre la base de anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados en α,β , unos compuestos insaturados en α,β y unos polioxialquilen-éteres de alcoholes insaturados inferiores, que se pueden preparar mediante una copolimerización de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado en α,β de la fórmula general (F) o/y (G) con un compuesto insaturado en α,β de la fórmula general (H) y un polioxialquilen-éter de la fórmula general (J) y se pueden emplear como agentes inhibidores parafínicos en petróleos crudos y en productos del petróleo.

El documento EP 0 560 602 A1 divulga unas composiciones de cemento con una alta capacidad de fluir, que comprenden por lo menos un copolímero, que se prepara mediante una copolimerización del anhídrido de ácido maleico con un alqueniéter de la fórmula general $R^1O(AO)_nR^2$, representando R^1 un grupo alqueniilo con 2 a 5 átomos de carbono, representando R^2 un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, representa AO un grupo oxialquilenilo con 2 a 18 átomos de carbono, y siendo n un número de 60 a 95.

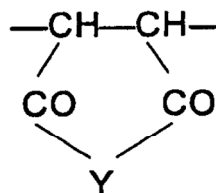
El presente invento se estableció por lo tanto la misión de poner a disposición unos nuevos copolímeros que no presenten las mencionadas desventajas correspondientes al estado de la técnica sino que por causa de unas largas cadenas poliméricas y de unos altos pesos moleculares medios tengan un mejorado efecto dispersivo o respectivamente de licuación.

- 5 El problema planteado por esta misión se resolvió conforme al invento mediante los copolímeros correspondientes a la reivindicación 1. En efecto se ha mostrado de un modo sorprendente que los productos conformes al invento, que están constituidos sobre la base de unos derivados de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados y de unos oxialquilenglicol-alqueni-éteres, confieren a las suspensiones acuosas de agentes aglutinantes un efecto dispersivo o respectivamente licuador muy bueno al mismo tiempo que unas excelentes propiedades de elaboración. Además
10 de ello, los oxialquilenglicol-alqueni-éteres que se emplean conforme al invento se pueden preparar técnicamente de una manera relativamente sencilla así como barata, y necesitan unas concentraciones comparativamente bajas de un agente iniciador al realizar la copolimerización, lo cual tampoco era previsible.

- Los copolímeros correspondientes al presente invento contienen de manera preferida los grupos componentes a), b), eventualmente c) y eventualmente d) y no contienen ningún otro grupo componente. El primer grupo componente
15 a) constituye un derivado de ácido mono- o dicarboxílico que tiene las fórmulas generales (la) y/o (lb).



(la)



(lb)

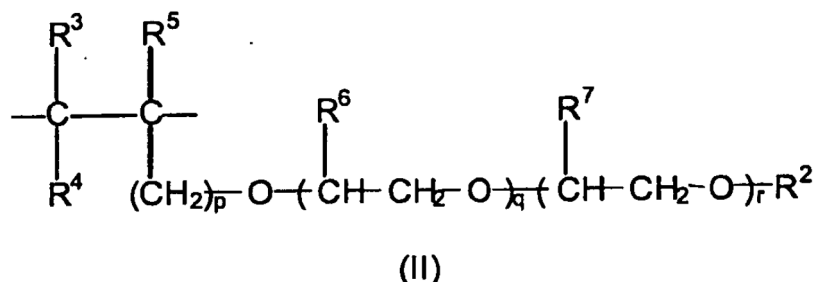
En el caso del derivado de ácido mono- o dicarboxílico (la) R^1 representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 20 átomos de C, de manera preferida un grupo metilo. X significa H, $-\text{COOM}_a$, $-\text{CO-O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{-R}^2$ o $-\text{CO-NH}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{-R}^2$ con los siguientes significados para M, a, m, n y R^2 :

- 20 M significa hidrógeno, un catión de un metal mono- o bivalente (de manera preferida un ion de sodio, potasio, calcio o magnesio), amonio, un radical de una amina orgánica, así como a es $= \frac{1}{2}$ o 1, según que en el caso de M se trate de un catión mono- o bivalente. Como radicales de aminas orgánicas se emplean de manera preferida unos grupos de amonio sustituidos, que se derivan de unas alquil de C_{1-20} -aminas, unas alcohol de C_{1-20} -aminas, unas cicloalquil de C_{5-8} -aminas y unas aril de C_{8-14} -aminas primarias, secundarias o terciarias. Unos ejemplos de las correspondientes aminas son metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina,
25 metildietanolamina, ciclohexilamina, dicitlohexilamina, fenilamina, difenilamina en la forma de (amonio) protonada.

- R^2 significa hidrógeno, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 20 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C, un radical arilo con 6 a 14 átomos de C, que eventualmente puede todavía estar sustituido, m es $=$ de 2 a 4 así como n es de $=$ 0 a 200, de manera preferida de 1 a 150. Los hidrocarburos alifáticos pueden ser
30 en este caso lineales o ramificados, así como saturados o insaturados. Como radicales cicloalquilo preferidos han de considerarse los radicales ciclopentilo o ciclohexilo, como radicales arilo preferidos han de considerarse unos radicales fenilo o naftilo, que en particular pueden todavía estar sustituidos con grupos hidroxilo, carboxilo o de ácidos sulfónicos.

- En lugar del o junto al derivado de ácido mono- o dicarboxílico de acuerdo con la fórmula (la), el grupo componente
35 a) puede presentarse también en una forma cíclica correspondiente a la fórmula (lb), pudiendo Y representar = O (anhídrido de ácido) o NR^2 (imida de ácido) con el significado más arriba designado para R^2 .

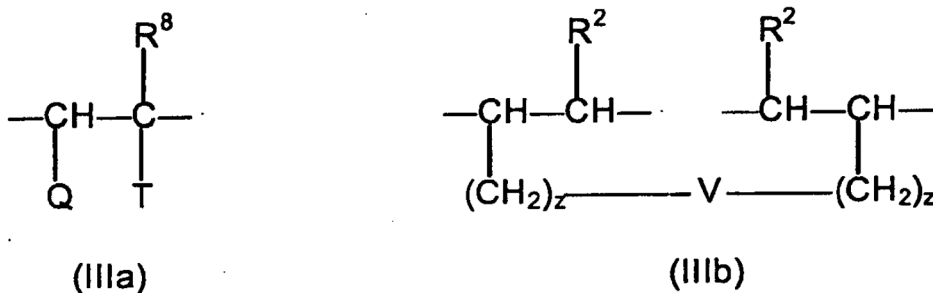
El segundo grupo componente b) corresponde a la fórmula (II)



- 5 representando $R^3 = H$, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C, representando $R^4 =$ un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C así como fenilo, representando $R^5 = H$, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 5 átomos de C, representando $R^6, R^7 =$ independientemente uno de otro, H, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C, siendo $p =$ de 0 a 3, siendo $q + r =$ de 0 a 500 y poseyendo R^2 el significado más arriba mencionado.

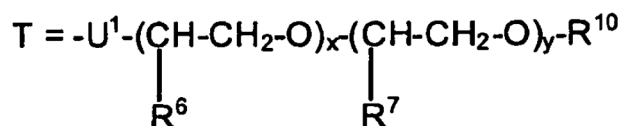
De acuerdo con una forma preferida de realización, p en la fórmula (II) puede ser 0; es decir que se trata de unos compuestos polialcoxilados vinílicos.

- 10 El tercer grupo componente c) corresponde a las fórmulas (IIIa) o (IIIb)



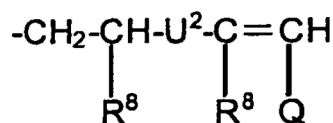
- 15 En la fórmula (IIIa) $R^8 = H$ o CH_3 , según que se trate de unos derivados acrílicos o metacrílicos. Q puede significar en este caso $-H, COOM_a$ o $-COOR^9$ poseyendo a y M los significados más arriba mencionados y pudiendo R^9 ser un radical hidrocarbilo alifático con 3 a 20 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C o un radical arilo con 6 a 14 átomos de C. El radical hidrocarbilo alifático puede asimismo ser lineal o ramificado, saturado o insaturado. Los radicales hidrocarbilo cicloalifáticos preferidos son a su vez unos radicales ciclopentilo o ciclohexilo y los radicales arilo preferidos son unos radicales fenilo o naftilo. En el caso de que T sea $-COOR^9$ Q es $= COOM_a$ o $-COOR^9$. En el caso de que T y Q sean $= -COOR^9$ los correspondientes grupos componentes se derivan de los ésteres de ácidos dicarboxílicos.

- 20 Junto a estas unidades estructurales de ésteres, los grupos componentes c) pueden poseer todavía otros elementos estructurales hidrófobos. A éstos pertenecen los derivados de poli(óxido de propileno) o respectivamente los derivados de poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) con



- 25 x adopta en este caso un valor de 1 a 150 e y adopta un valor de 0 a 15. Los derivados de óxidos de alquileo pueden estar unidos en este caso a través de una agrupación U^1 con el radical alquilo del grupo componente c) correspondiente a la fórmula (IIIa), pudiendo U^1 ser $= -CO-NH-, -O-$ o $-CH_2-O-$. En este caso se trata de los correspondientes amido-, vinil- o alil-éteres del grupo componente correspondiente a la fórmula (IIIa). R^{10} puede ser en este caso a su vez R^2 (acerca del significado de R^2 véase más arriba)

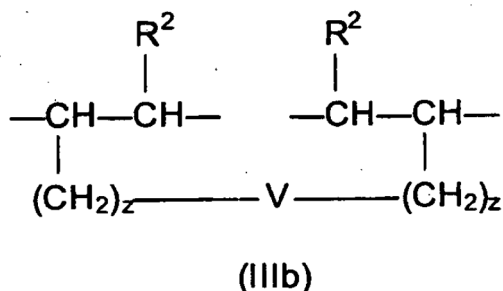
o



5 pudiendo significar $U^2 = \text{-NH-CO-}$, -O- o $\text{-OCH}_2\text{-}$ y poseyendo Q el significado que más arriba se ha descrito. Estos compuestos representan unos derivados de poli(óxidos de alquileo) de los compuestos alquénlicos bifuncionales correspondientes a la fórmula (IIIa).

10 Como otro elemento estructural hidrófobo, los grupos componentes c) pueden contener todavía unos compuestos de acuerdo con la fórmula (IIIa) con $T = (\text{CH}_2)_z\text{-V-(CH}_2)_z\text{-CH=CH-R}^2$ pudiendo z ser = de 0 a 4 y V ser un radical $\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-}$ así como poseyendo R^2 el significado más arriba indicado. En este caso se trata de los correspondientes compuestos etilénicos difuncionales según la fórmula (IIIa), que están unidos unos con otros a través de unas agrupaciones de éster de la fórmula $\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-}$, y habiéndose copolimerizado solamente un grupo etileno. Estos compuestos se derivan de los correspondientes ésteres de ácidos dialquenil-fenil-dicarboxílicos.

15 También es posible dentro del marco del presente invento que se hayan copolimerizado no solamente uno sino ambos grupos etileno de los compuestos etilénicos difuncionales. Esto corresponde en lo esencial a los grupos componentes que corresponden a la fórmula (IIIb)



poseyendo R^2 , V y z los significados ya descritos.

20 Ha de considerarse como esencial para el invento que los copolímeros contengan de 10 a 90 % en moles de unos grupos componentes de las fórmulas (Ia) y/o (Ib), de 1 a 89 % en moles de unos grupos componentes de la fórmula (II), y de 0 a 10 % en moles de unos grupos componentes de las fórmulas (IIIa) y/o (IIIb).

De manera preferida estos polímeros contienen de 40 a 75 % en moles de unos grupos componentes de las fórmulas (Ia) y/o (Ib), de 20 a 55 % en moles de unos grupos componentes de las fórmulas (II), de 1 a 5 % en moles de unos grupos componentes de las fórmulas (IIIa) y/o (IIIb).

25 De acuerdo con una forma preferida de realización, los copolímeros de acuerdo con el invento contienen adicionalmente todavía hasta 50 % en moles, en particular hasta 20 % en moles, referido a la suma de los grupos componentes a) hasta c), de unas estructuras d), que se basan en unos monómeros que están constituidos sobre la base de derivados de vinilo o de ácido (met)acrílico tales como estireno, α -metil-estireno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, etileno, propileno, isobuteno, N-vinil-pirrolidona, ácido alil-sulfónico, ácido metalil-sulfónico, ácido vinil-sulfónico o ácido vinil-fosfónico.

30 Unos preferidos derivados de ácido (met)acrílico monoméricos son unos (met)acrilatos de hidroxialquilo, la acrilamida, la metacrilamida, el AMPS, el metacrilato de metilo, el acrilato de metilo, el acrilato de butilo o el acrilato de ciclohexilo.

El número de las unidades estructurales que se repiten en los copolímeros no está restringido. Sin embargo, se ha se ha manifestado como especialmente ventajoso ajustar unos pesos moleculares medios de 5.000 a 100.000 g/mol.

35 La preparación de los copolímeros conformes al invento puede efectuarse por diferentes vías. Es esencial en este caso que se polimericen de 10 a 90 % en moles de un derivado mono- o dicarboxílico insaturado, de 1 a 89 % en

moles de un oxialquilen-alqueni-éter, así como de 0 a 10 % en moles de un compuesto vinílico de un poli(alquilenglicol) o de un éster con ayuda de un agente iniciador por radicales.

5 Como derivados de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, que forman los grupos componentes de las fórmulas (la) o respectivamente (lb) se emplean de manera preferida el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico o el ácido fumárico.

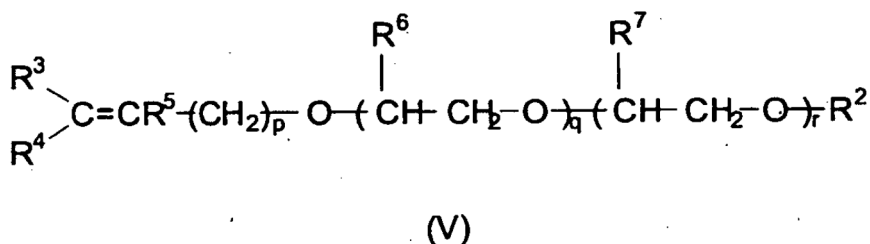
En vez del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido fumárico se pueden utilizar también sus sales de metales mono- o bivalentes, preferiblemente sus sales de sodio, potasio, calcio o amonio.

10 Como derivados de ácido acrílico, metacrílico, maleico o fumárico se utilizan sobre todo sus ésteres con un poli(alquilenglicol) de la fórmula $\text{HO}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$ con $\text{R}^2 = \text{H}$, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 20 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C, un radical arilo eventualmente sustituido con 6 a 14 átomos de C así como $m =$ de 2 a 4 y $n =$ de 0 a 200.

Los preferidos sustituyentes en el radical arilo son unos grupos $-\text{OH}$ -, $-\text{COO}^\ominus$ o $-\text{SO}_3^\ominus$.

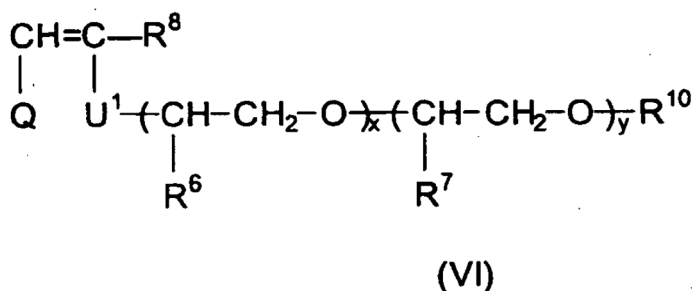
15 En vez del ácido maleico se puede utilizar también el anhídrido o la imida de éste. Los derivados de las fórmulas (la) y (lb) pueden presentarse también como una mezcla de un anhídrido o una imida y de un ácido libre y se utilizan en una proporción de preferiblemente 40 a 75 % en moles.

El segundo componente esencial para el invento destinado a la preparación de los copolímeros conformes al invento constituye un oxialquilen-alqueni-éter, que de manera preferida se emplea en una proporción de 20 a 55 % en moles. En el caso de los preferidos oxialquilen-alqueni-éteres de la fórmula (V)

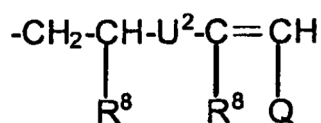


20 representan $\text{R}^3 = \text{H}$ o un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C, R^4 un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C así como fenilo, $\text{R}^5 = \text{H}$, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 5 átomos de C, R^6 y $\text{R}^7 =$ independientemente uno de otro, H, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C, $p =$ de 0 a 3, $q + r =$ de 0 a 500, mientras que R^2 posee el significado más arriba mencionado. Como especialmente ventajosa se ha manifestado en este caso la utilización de unos derivados de propeniloxi-poli(alquilenglicol), que se pueden preparar de una manera muy sencilla por medio de una transposición de los correspondientes alil-poliéteres.

Como tercer componente facultativo para la introducción del grupo componente c) se emplea de manera preferida de 1 a 5 % en moles de un compuesto vinílico de un poli(alquilenglicol) o de un éster. Como preferidos compuestos vinílicos de alquilenglicol se utilizan unos derivados correspondientes a la fórmula (VI)



30 pudiendo ser Q de manera preferida $-\text{H}$, o COOM_a , $\text{R}^8 = \text{H}$, CH_3 y $\text{U}^1 = -\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-$ o $-\text{CH}_2\text{O}-$, es decir que se trata de los (amida de ácido)-, vinil- o alil-éteres de los correspondientes derivados de poli(alquilenglicol). Los valores para x son de 1 a 150 y para y son = de 0 a 15. R^{10} o bien puede ser a su vez R^2 o significar

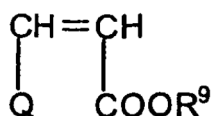


siendo $U^2 = \text{-NH-CO-}$, -O- así como $\text{-OCH}_2\text{-}$ y siendo $Q = \text{COOM}_a$ y de manera preferida -H .

5 En el caso de que R^{10} sea $= R^2$ y de que R^2 sea de manera preferida H, se trata de las monamidas o respectivamente de los éteres de poli(alquilenglicol) de los correspondientes derivados de ácido acrílico ($Q = \text{H}$, $R^8 = \text{H}$), de ácido metacrílico ($Q = \text{H}$, $R^8 = \text{CH}_3$) o de ácido maleico ($Q = \text{COOM}_a$, $R^8 = \text{H}$). Unos ejemplos de tales monómeros son la N-(metilpoli(propilenglicol) monoamida de ácido maleico, la N-(metoxi-poli(propilenglicol)-poli(etilenglicol)monoamida de ácido maleico, un vinil-éter de poli(propilenglicol) y un alil-éter de poli(propilenglicol)

10 En el caso de que R^{10} sea $\neq R^2$ se trata de unos compuestos vinílicos bifuncionales cuyos derivados de poli(alquilenglicol) están unidos unos con otros a través de unos grupos de amida o de éter (-O- o respectivamente $\text{-OCH}_2\text{-}$). Unos ejemplos de tales compuestos son el poli(propilenglicol)-bis-ácido maleinámico, la poli(propilenglicol)-diacrilamida, la poli(propilenglicol)-dimetacrilamida, el poli(propilenglicol)-divinil-éter y el poli(propilenglicol)-dialil-éter.

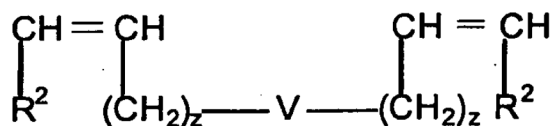
Como compuesto vinílico de éster dentro del marco del presente invento se emplean de manera preferida unos derivados correspondientes (a la fórmula VII)



(VII)

15 significando $Q = \text{COOM}_a$ o -COOR^9 y pudiendo ser R^9 un radical hidrocarbilo alifático con 3 a 20 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C así como un radical arilo con 6 a 14 átomos de C; a y M poseen el significado más arriba mencionado. Unos ejemplos de tales compuestos de éster son el maleato o respectivamente fumarato de di-n-butilo o el maleato o respectivamente fumarato de mono-n-butilo.

20 Por lo demás, se pueden emplear también unos compuestos que corresponden a la fórmula (VIII),



(VIII)

pudiendo ser z a su vez de 0 a 4 y poseyendo R^2 el significado ya conocido. V significa en este contexto $\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-}$. Estos compuestos representan p.ej. unos derivados de ácidos dialqueniil-ftálicos. Un ejemplo típico de tales derivados del ácido ftálico es el ftalato de dialilo.

25 Los pesos moleculares de los compuestos, que forman el grupo componente c) se pueden hacer variare dentro de amplios límites y se presentan de manera preferida entre 150 y 10.000.

De acuerdo con el invento, según una primera forma de realización se emplea todavía hasta 50, de manera preferida hasta 20 % en moles, referido a la suma de los grupos componentes a) hasta c), de otros monómeros como más arriba se han descrito.

30 Los copolímeros correspondientes al presente invento se pueden preparar de acuerdo con los métodos usuales. Una ventaja especial consiste en que de acuerdo con el invento se puede trabajar sin ningún disolvente o sino en

una solución acuosa. En ambos casos se trata de unas reacciones sin presión y por lo tanto inocuas en cuanto a la técnica de seguridad.

5 Si el procedimiento se lleva a cabo en el seno de una solución acuosa, entonces la polimerización se efectúa a 20 hasta 100 °C con ayuda de un usual agente iniciador por radicales, siendo ajustada la concentración de la solución acuosa de manera preferida a 30 hasta 50 % en peso. De acuerdo con una forma preferida de realización, la polimerización catalizada por radicales se puede llevar a cabo en este contexto en la región ácida del pH, en particular a un valor del pH comprendido entre 4,0 y 6,5, pudiéndose recurrir a los habituales agentes iniciadores tales como H₂O₂, sin que llegue a un temido desdoblamiento del éter, con lo que se perjudicarían muy grandemente los rendimientos.

10 En el caso del procedimiento conforme al invento se trabaja de manera preferida de tal modo que el derivado de ácido mono- o dicarboxílico insaturado, que forma el grupo estructural a), se dispone previamente en una forma parcialmente neutralizada en una solución acuosa, de manera preferida en común con el agente iniciador de la polimerización y se añaden dosificadamente los restantes monómeros, tan pronto como se haya alcanzado en la carga previa la necesaria temperatura de reacción. Se añaden por separado los agentes auxiliares de la polimerización, que pueden disminuir el umbral de activación del agente iniciador, que preferiblemente es peroxídico, de manera tal que la copolimerización puede transcurrir a unas temperaturas relativamente bajas. De acuerdo con otra forma preferida de realización, el derivado de ácido mono- o dicarboxílico insaturado, así como también el agente formador de radicales se pueden añadir dosificadamente en unas fracciones afluentes separadas o comunes a la carga previa en el reactor, con lo que se puede resolver de una manera ideal el problema de la evacuación de calor,

Por otro lado también es posible disponer previamente los poli(alquilen-glicol)-alqueni-éteres que forman el grupo estructural b) y añadir dosificadamente el derivado de ácido mono- o dicarboxílico (grupo componente a)) de tal manera que se consiga una distribución uniforme de las unidades de monómeros a lo largo de la cadena del polímero.

25 El tipo de los agentes iniciadores y activadores de la polimerización y demás agentes auxiliares, tales como p.ej. de los agentes reguladores del peso molecular, carece relativamente de problemas, puesto que como agentes iniciadores pasan a emplearse los usuales agentes donantes de radicales tales como el peróxido de hidrógeno, el peroxodisulfato de sodio, potasio o amonio, el hidroperóxido de terc.-butilo, el peróxido de dibenzoilo, el peróxido de sodio, el dihidrocloruro de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano), el azobis-(isobutironitrilo), etc. Si pasan a emplearse unos sistemas de tipo redox, entonces los agentes inhibidores más arriba mencionados se combinan con unos agentes activadores que actúan reduciendo, Unos ejemplos de tales agentes de reducción son unas sales de Fe(II), el hidroximetanosulfonato de sodio dihidrato, los sulfitos y metabisulfitos de metales alcalinos, el hipofosfito de sodio, el hidrocloreuro de hidroxilamina, la tiourea, etc.

35 Una ventaja especial de los copolímeros conformes al invento reside en el hecho de que éstos se pueden preparar también sin disolventes, lo cual se puede efectuar con ayuda de los usuales agentes iniciadores por radicales a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 150 °C. Esta variante, por motivos de rentabilidad, se puede usar en particular, cuando los copolímeros conformes al invento tengan que ser aportados en forma anhidra directamente a su utilización conforme al invento, puesto que entonces puede suprimirse una costosa separación del disolvente, en particular del agua (p.ej. mediante una desecación por atomización).

40 Los copolímeros conformes al invento son adecuados sobresalientemente como agentes aditivos para unas suspensiones acuosas de materiales sólidos inorgánicos y orgánicos, que están constituidos sobre la base de unos agentes aglutinantes minerales o bituminosos tales como un cemento, un yeso, una cal, una anhidrita o los demás materiales de construcción que se basan en sulfato de calcio, o sobre la base de unos agentes aglutinantes en dispersión pulverulentos, siendo empleados ellos en una proporción de 0,01 a 10 % en peso, en particular de 0,1 a 45 5 % en peso, referida al peso del agente aglutinante mineral.

Los siguientes Ejemplos deben explicar el invento con mayor detalle.

Ejemplos

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

50 En un recipiente de reacción de doble pared con una capacidad de 5 l provisto de un termómetro, un agitador, un refrigerante de reflujo y dos entradas para corrientes afluentes separadas, se dispusieron previamente 500,0 g (1,00 mol) de un propeniloxi-poli(etilenglicol) de la fórmula general (II) (con un peso molecular medio de 500 g/mol).

Se introdujeron con agitación 2,28 g (0,01 moles) del maleato de dibutilo y a continuación se añadieron 500 g de agua corriente, obteniéndose una solución acuosa fuertemente alcalina del éter vinílico.

Consecutivamente, se añadieron 350 mg del $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1,99 g del ácido 3-mercapto-propiónico y 13,00 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 50 %. A la temperatura ambiente se añadieron a continuación a la mezcla de la carga previa 100,87 g (1,40 moles) del ácido acrílico y 208,22 g (1,6 moles) del acrilato de hidroxipropilo (HPA) disueltos en 350 g de agua corriente, que contenía una cantidad reguladora adicional de 6,21 g del ácido 3-mercapto-propiónico, durante un período de tiempo de 75 minutos. Por separado de ello se efectuó la adición dosificada de 85 ml de una solución acuosa al 2 % de Brüggolit™ a lo largo de un período de tiempo de 100 minutos, subiendo la temperatura a como máximo 36,5 °C.

Después de haberse terminado la adición, se agitó todavía durante 10 minutos y mediante la adición de una lejía de sosa acuosa se ajustó un valor del pH de 6,50. El peso molecular medio ponderado del copolímero fue de 18.800 g/mol.

Ejemplo 2

En un recipiente de reacción de doble pared con una capacidad de 5 l provisto de un termómetro, un agitador, un refrigerante de reflujo y dos entradas para corrientes afluentes separadas, se dispusieron previamente 500,0 g (1,00 mol) de un propeniloxi-poli(etilenglicol) de la fórmula general (II) (con un peso molecular medio de 500 g/mol).

Se introdujeron con agitación 2,28 g (0,01 moles) del maleato de dibutilo y a continuación se añadieron 500 g de agua corriente, obteniéndose una solución acuosa fuertemente alcalina del éter vinílico.

Mediando agitación y enfriamiento se añadieron 29,40 g (0,30 moles) del anhídrido de ácido maleico disueltos en 68,6 g de agua (correspondientes a una solución al 30 %) así como por separado 5,43 g de una lejía de sosa acuosa al 20 %, siendo mantenida la temperatura por debajo de 30 °C. Consecutivamente se añadieron 310 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1,54 g del ácido 3-mercapto-propiónico y 11,00 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 50 %. A la temperatura ambiente se añadieron a continuación a la mezcla de la carga previa 100,87 g (1,40 moles) del ácido acrílico disueltos en 150 g de agua corriente, que contenía una cantidad reguladora adicional de 5,30 g del ácido 3-mercapto-propiónico, durante un período de tiempo de 75 minutos. Por separado de ello se efectuó la adición dosificada de 72 ml de una solución acuosa al 2 % de Brüggolit™ a lo largo de un período de tiempo de 100 minutos, subiendo la temperatura hasta como máximo 34,9 °C.

Después de haberse terminado la adición se agitó todavía durante 10 minutos y mediante la adición de una lejía de sosa acuosa se ajustó un valor del pH de 6,50. El peso molecular medio ponderado del copolímero fue de 20.100 g/mol.

Ejemplo 3

En un recipiente de reacción de doble pared con una capacidad de 5 l provisto de un termómetro, un agitador, un refrigerante de reflujo y dos entradas para fracciones afluentes separadas, se dispusieron previamente 1.100 g (1,00 mol) de un propeniloxi-poli(etilenglicol) 1.100 de la fórmula general (II) (con un peso molecular medio de 1.100 g/mol) en forma de una masa fundida a 70 °C. Se añadieron 1.100 g de agua corriente, obteniéndose una solución acuosa fuertemente alcalina del éter vinílico. Mediando agitación y enfriamiento se añadieron 19,60 g (0,20 moles) del anhídrido de ácido maleico disueltos en 45,0 g de agua (correspondientes a una solución al 30 %) así como por separado 3,62 g de una lejía de sosa acuosa al 20 % siendo mantenida la temperatura por debajo de 30 °C. A continuación se añadieron 36,00 g (0,02 moles) de un producto de reacción que estaba constituido sobre la base de un copolímero de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno terminado en NH_2 , monofuncional iniciado con butanol (EO (óxido de etileno) 4, PO (óxido de propileno) 27; peso molecular 1.800 g/mol) con el anhídrido de ácido maleico mediando agitación intensa durante breve tiempo y consecutivamente se añadieron 310 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1,60 g del ácido 3-mercapto-propiónico y 11,50 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 50 %. A la temperatura ambiente se añadieron a continuación a la mezcla de la carga previa 93,67 g (1,30 moles) del ácido acrílico disueltos en 281 g de agua corriente, que contenía una cantidad reguladora adicional de 5,0 g del ácido 3-mercapto-propiónico, durante un período de tiempo de 75 minutos. Por separado de ello se efectuó la adición dosificada de 72 ml de una solución acuosa al 2 % de Brüggolit™ a lo largo de un período de tiempo de 97 minutos, subiendo la temperatura hasta como máximo 32,8 °C.

Después de haberse terminado la adición se agitó todavía durante 15 minutos y mediante la adición de una lejía de sosa acuosa se ajustó un valor del pH de 6,50. El peso molecular medio ponderado del copolímero fue de 30.300 g/mol.

Ejemplo 4

En un recipiente de reacción de doble pared con una capacidad de 5 l provisto de un termómetro, un agitador, un refrigerante de reflujo y dos entradas para fracciones afluentes separadas, se dispusieron previamente 2.000,0 g (1,00 mol) de un propeniloxi-poli(etilenglicol) 2.000 de la fórmula general (II) (con un peso molecular medio de 2.000 g/mol) en forma de una masa fundida a 50 °C. Se introdujeron con agitación en la masa fundida 4,56 g (0,02 moles) del maleato de dibutilo y a continuación se añadieron 2.000 g de agua corriente, obteniéndose una solución acuosa fuertemente alcalina del éter vinílico.

Consecutivamente se añadieron 310 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1,99 g del ácido 3-mercapto-propiónico así como 12,00 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 50 %. A la temperatura ambiente se mezclaron a continuación 144,12 g (2,00 moles) del ácido acrílico con 350 g de agua corriente, que contenía una cantidad reguladora adicional de 4,31 g del ácido 3-mercapto-propiónico. Ésta se añade a la mezcla de la carga previa durante un período de tiempo de 85

minutos. Por separado de ello se efectuó la adición dosificada de 78 ml de una solución acuosa al 2 % de Brüggolit™ a lo largo de un período de tiempo de 97 minutos, subiendo la temperatura a como máximo 31,1 °C. Después de haberse terminado la adición se agitó todavía durante 10 minutos y mediante la adición de una lejía de sosa acuosa se ajustó un valor del pH de 6,50. El peso molecular medio ponderado del copolímero fue de 33.300 g/mol.

Ejemplo 5

En un recipiente de reacción de doble pared con una capacidad de 5 l provisto de un termómetro, un agitador, un refrigerante de reflujo y dos entradas para fracciones afluentes separadas, se dispusieron previamente 2.000 g (1,00 mol) de un propeniloxi-poli(etilenglicol) 2.000 de la fórmula general (II) (con un peso molecular medio de 2.000 g/mol) en forma de una masa fundida a 85 °C.

A continuación se añadieron 2.000 g de agua corriente, obteniéndose una solución acuosa fuertemente alcalina del éter vinílico. Mediando agitación y enfriamiento se añadieron 58,80 g (0,60 moles) del anhídrido de ácido maleico disueltos en 137,2 g de agua (correspondientes a una solución al 30 %) así como por separado 10,86 g de una lejía de sosa acuosa al 20 %, siendo mantenida la temperatura por debajo de 30 °C.

A continuación se añadieron mediando agitación intensa durante breve tiempo 36,00 g (0,02 moles) de un producto de reacción de un copolímero de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno terminado en NH₂, monofuncional, iniciado con butanol (EO 4, PO 27, peso molecular 1.800 g) con el anhídrido de ácido maleico mediando agitación intensa durante breve tiempo. De manera consecutiva se añaden 380 g de FeSO₄ 7 H₂O, 2,33 g del ácido 3-mercapto-propiónico y 13,50 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 50 %. A la temperatura ambiente se añadieron a la mezcla de la carga previa a continuación 128,27 g (1,78 moles) del ácido acrílico disueltos en 350 g de agua corriente, que contenía una cantidad reguladora adicional de 6,31 g del ácido 3-mercapto-propiónico, durante un período de tiempo de 85 minutos. Por separado de ello se efectuó la adición dosificada de 91 ml de una solución acuosa al 2 % de Brüggolit™ durante un período de tiempo de 97 minutos, subiendo la temperatura a como máximo 30,9 °C.

Después de haberse terminado la adición, se agitó todavía durante 10 minutos y mediante la adición de una lejía de sosa acuosa se ajustó un valor del pH de 6,50. El peso molecular medio ponderado del copolímero fue de 31.200 g/mol.

Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar del propeniloxi-poli(etilenglicol) de la fórmula general (II) que allí se había utilizado, se utilizó un viniloxibutil-poli(etilenglicol) que tenía el peso molecular medio de 500 g/mol. Por lo demás se utilizaron las mismas cantidades iniciales empleadas que en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo 5, pero en lugar del propeniloxi poli(etilenglicol) (PM = 2.000) de la fórmula general (II) que allí se había utilizado, se utilizó un viniloxibutil-poli(etilenglicol) con el peso molecular medio de 2.000 g/mol.

Tabla 1

Composición molar del copolímero correspondiente a los Ejemplos (monómero en % en moles)

Polímero	Viniloxi- butilpoli- (etilenglicol) (500 g/mol)	Viniloxi- butilpoli- (etilenglicol) (2.000 g/mol)	1-propenil-oxi- poli- (etilenglicol) (500 g/mol)	1-propenil-oxi- poli- (etilenglicol) (1.100 g/mol)	1-propenil-oxi- poli-(etilén- glicol) (2.000 g/mol)	Ácido acrílico	Anhídrido de ácido maleico	Acrilato de hidroxi-propilo (HPA)	Mateato de dibutilo	Poli- (PO-bloque-EO) ácido maleinámico (1.900 g/mol)	Mw (1.000 g/mol)
Ejemplo comparativo 1 (VP1828)	24,94	-	-	-	-	34,91	-	39,90	0,25	-	18
Ejemplo comparativo 2	-	29,41	-	-	-	52,36	17,64	-	-	0,59	33
Meiment L 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 1	-	-	24,94	-	-	34,91	-	39,90	0,25	-	19
Ejemplo 2	-	-	36,90	-	-	51,66	11,07	-	0,37	-	20
Ejemplo 3	-	-	-	39,68	-	51,59	7,94	-	-	0,79	30
Ejemplo 4	-	-	-	-	33,11	66,23	-	-	0,66	-	33
Ejemplo 5	-	-	-	-	29,41	52,35	17,65	-	-	0,59	31

Ejemplos de uso

Ejemplo de uso 1

(Hormigón premezclado)

5 De acuerdo con las normas, en un mezclador forzado de hormigón se mezclaron 4,5 kg de un cemento Portland (CEM I 42,5 R Bernburg) con 33 kg de áridos (con una línea de tamizado de 0 a 32 mm) y 2,7 kg de agua inclusive el agua procedente del agente aditivo. Las soluciones acuosas del agente aditivo se añadieron y a los 10 minutos o respectivamente a los 40 minutos después del comienzo del ensayo se efectuó la determinación de la medida de expansión de acuerdo con la norma DIN EN 12350-5.

10 Unos cuerpos de probeta con una longitud de aristas de 15 x 15 x 15 cm se produjeron a continuación y se determinaron la resistencia a la compresión después de 24 horas así como la proporción de burbujas de aire (a través del peso aparente de la muestra endurecida).

Tabla 2:

Resultados de un hormigón premezclado (W/Z = 0,6)

Polímero	Material sólido (% p/p)	Dosificación (% p/p)	Medida de expansión (cm)		Contenido de aire (% en v/v)	Resistencia a la compresión después de 24 h (MPa)
			10 min	40 min		
Comparación 1 (= VP 1828)	39,7	0,25	55,0	54,0	2,3	13,9
Comparación 2	40,0	0,25	62,0	58,0	2,5	15,0
Melment L 10	40,3	0,55	55,5	40,5	1,5	14,8
Ej. 1	42,9	0,25	58,0	57,5	2,3	14,2
Ej. 2	41,2	0,25	60,5	58,5	2,3	15,9
Ej. 3	39,9	0,25	60,0	59,0	2,4	14,9
Ej. 4	43,0	0,25	61,5	59,5	2,6	15,5
Ej. 5	44,6	0,25	65,0	60,5	2,3	16,5

Ejemplo de uso 2

15 (Hormigón para piezas prefabricadas)

Se usó una receta para piezas prefabricadas como la que más arriba se ha descrito pero con 5,75 kg de un cemento Portland CEM I 52,5 R Bernburg, 2,3 kg de agua y 33 kg de un árido.

Tabla 3

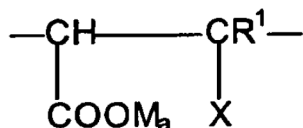
Resultados de un hormigón para piezas prefabricadas (W/Z = 0,4)

Polímero	Material sólido (% p/p)	Dosificación (% p/p)	Medida de expansión (cm)		Contenido de aire (% en v/v)	Resistencia a la compresión después de 24 h (MPa)
			10 min	40 min		
Comparación 1 (= VP 1828)	39,7	0,3	53,0	51,0	1,6	38,8
Comparación 2	40,0	0,25	57,5	54,0	1,4	41,1
Melment L 10	40,3	0,9	38,0	-	1,5	37,9
Ej. 1	42,9	0,3	55,5	54,5	1,6	39,2
Ej. 2	41,2	0,3	58,0	56,5	1,5	39,9
Ej. 3	39,9	0,3	58,5	56,5	1,5	40,2
Ej. 4	43,0	0,3	60,5	58,5	1,6	41,1
Ej. 5	44,6	0,25	61,5	59,5	1,5	42,5

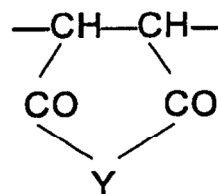
REIVINDICACIONES

1. Unos copolímeros que comprenden

a) de 10 a 90 % en moles de los grupos componentes de las fórmulas (Ia) y/o (Ib)



(Ia)



(Ib)

5 significando

R¹ = hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 20 átomos de C

X = H, -COOM_a, -CO-O(C_mH_{2m}O)_n-R², -CO-NH-(C_mH_{2m}O)_n-R²

M = hidrógeno, un catión de un metal mono- o bivalente, un ion de amonio, un radical de amina orgánica

a = ½ o 1

10 R² = hidrógeno, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 20 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C, un radical arilo eventualmente sustituido con 6 a 14 átomos de C

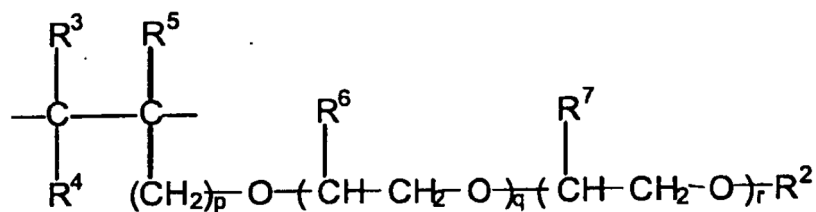
Y = O, NR²

m = de 2 a 4 y

n = de 0 a 200,

15

b) de 1 a 89 % en moles de grupos componentes de la fórmula general (II)



(II)

representando

R³ = H, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C

20 R⁴ = un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C así como fenilo

R⁵ = H, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 5 átomos de C

R⁶, R⁷ = independientemente uno de otro, H, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C

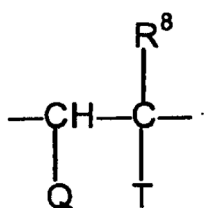
p = de 0 a 3

25 q + r = de 0 a 500

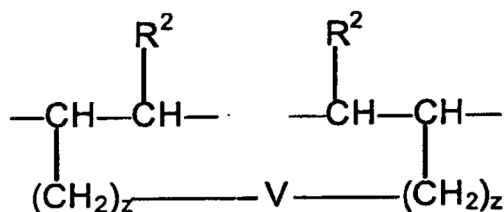
y poseyendo

R² el significado más arriba mencionado

c) de 0 a 10 % en moles de grupos componentes de las fórmulas (IIIa) y/o (IIIb)



(IIIa)



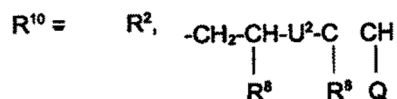
(IIIb)

significando

Q = -H, COOM_a, -COOR⁹

T = $-\text{U}^1-(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_x-(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{R}^{10}$,
 $-\text{R}^6-(\text{CH}_2)_x-\text{V}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$, -COOR⁹ en el caso de que Q sea =
 -COOR⁹ o COOM_a

- 5 U¹ = -CO-NH-, -O-, -CH₂O-
 U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂-
 V = -O-CO-C₆H₄-CO-O-
 R⁸ = H, CH₃
 R⁹ = un radical hidrocarbilo alifático con 3 a 20 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8
 10 átomos de C, un radical arilo con 6 a 14 átomos de C



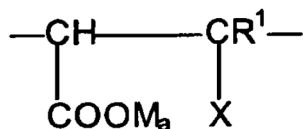
z = de 0 a 4
 x = de 1 a 150

15 y = de 0 a 15 así como poseyendo
 R², R⁶ y R⁷ los significados más arriba mencionados.

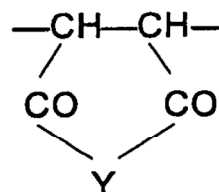
2. Unos copolímeros de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque ellos contienen adicionalmente
 d) de 0 a 50 % en moles de los grupos componentes (IV) cuyos monómeros representan un derivado de vinilo
 20 o de un ácido (met)acrílico.

3. Unos copolímeros que se componen de

a) de 10 a 90 % en moles de grupos componentes de las fórmulas (Ia) y/o (Ib)



(Ia)



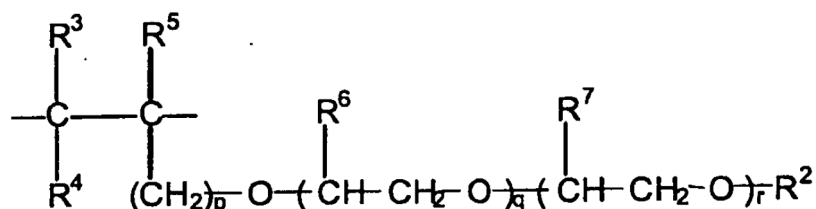
(Ib)

25 significando

R¹ = hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 20 átomos de C
 X = H, -COOM_a, -CO-O(C_mH_{2m}O)_n-R², -CO-NH-(C_mH_{2m}O)_n-R²
 M = hidrógeno, un catión de un metal mono- o bivalente, un ion de amonio, un radical de amina orgánica

- a = 1/2 o 1
 R² = hidrógeno, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 20 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C, un radical arilo eventualmente sustituido con 6 a 14 átomos de C
 Y = O, NR²
 5 m = de 2 a 4 y
 n = de 0 a 200,

b) de 1 a 89 % en moles de grupos componentes de la fórmula general (II)



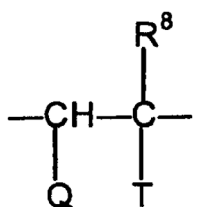
(II)

10 representando

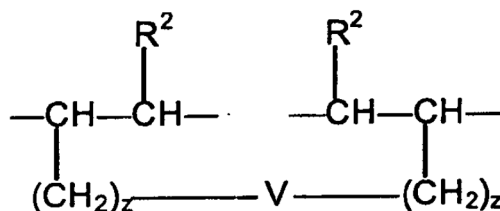
- R³ = H, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C
 R⁴ = un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C así como fenilo
 R⁵ = H, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 5 átomos de C
 15 R⁶, R⁷ = independientemente uno de otro, H, un radical hidrocarbilo alifático con 1 a 6 átomos de C
 p = de 0 a 3
 q + r = de 0 a 500
 y poseyendo
 20 R² el significado más arriba mencionado

20

c) de 0 a 10 % en moles de grupos componentes de las fórmulas (IIIa) y/o (IIIb)



(IIIa)

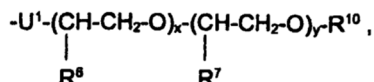


(IIIb)

significando

Q = -H, COOM_n, -COOR⁹

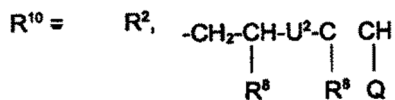
T =



---(CH₂)_x---V---(CH₂)_x---CH=CH---R², -COOR⁹ en el caso de que Q sea =

-COOR⁹ o COOM_n

- 25 U¹ = -CO-NH-, -O-, -CH₂O-
 U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂-
 V = -O-CO-C₆H₄-CO-O-
 R⁶ = H, CH₃
 30 R⁹ = un radical hidrocarbilo alifático con 3 a 20 átomos de C, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C, un radical arilo con 6 a 14 átomos de C



z = de 0 a 4

x = de 1 a 150

y = de 0 a 15 así como poseyendo

5 R^2 , R^6 y R^7 los significados más arriba mencionados, y

d) de 0 a 50 % en moles de los grupos componentes (IV), cuyos monómeros representan un derivado de vinilo o de ácido (met)acrílico.

10 4. Copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, caracterizados por que R^1 representa hidrogeno o un radical metilo.

5. Copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 4, caracterizados por que M significa un catión de un metal mono o bivalente seleccionado entre el conjunto de los iones de sodio, potasio, calcio o magnesio.

6. Copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por que, en el caso de que R^2 sea = fenilo, el radical fenilo está sustituido todavía con grupos hidroxilo, carboxilo o de ácido sulfónico.

15 7. Copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados por que en la fórmula (II) p significa = 0.

8. Copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizados porque ellos contienen de 40 a 75 % en moles de grupos componentes de las fórmulas (Ia) y/o (Ib), de 20 a 55 % en moles de grupos componentes de la fórmula (II) y de 1 a 5 % en moles de grupos componentes de las fórmulas (IIIa) y/o (IIIb).

20 9. Copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 2 hasta 8, caracterizados porque ellos contienen adicionalmente hasta 50 % en moles, en particular hasta 20 % en moles, referido a la suma de los grupos componentes de las fórmulas (I), (II) y (III), de los grupos componentes (IV) cuyo monómero representa un derivado de vinilo o de ácido (met)acrílico, en particular estireno, α -metil-estireno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, etileno, propileno, isobuteno, N-vinil-pirrolidona, ácido alil-sulfónico, ácido metalil-sulfónico, ácido vinil-sulfónico, ácido vinil-fosfónico, (met)acrilatos de hidroxialquilo, acrilamida, metacrilamida, AMPS, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo o acrilato de ciclohexilo.

25 10. Copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizados porque ellos tienen un peso molecular medio de 5.000 a 100.000 g/mol.

30 11. Procedimiento para la preparación de los copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque se copolimerizan de 10 a 90 % en moles de un derivado de ácido mono- o dicarboxílico insaturado, de 1 a 89 % en moles de un oxialquilenglicol-alqueni-éter, de 0 a 10 % en moles de un compuesto vinílico de un poli(alquilienglicol) o de un éster con ayuda de un agente iniciador por radicales y eventualmente todavía adicionalmente hasta 50 % en moles, en particular hasta 20 % en moles, referido a los monómeros con los grupos componentes de acuerdo con las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) de un derivado de vinilo o de ácido (met)acrílico.

35 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo en una solución acuosa a una temperatura de 20 a 100 °C.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que la concentración de la solución acuosa es de 30 a 50 % en peso.

40 14. Utilización de los copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 10 como agente aditivo para unas suspensiones acuosas que están constituidas sobre la base de agentes aglutinantes minerales o bituminosos, en particular un cemento, un yeso, una cal, una anhidrita u otros agentes aglutinantes que se basan en sulfato de calcio así como unos agentes aglutinantes en dispersión que están constituidos sobre la base de agentes aglutinantes en dispersión pulverulentos.

45 15. Utilización de los copolímeros de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque ellos se emplean en una proporción de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 5 % en peso, referida al peso del agente aglutinante mineral.