

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 110**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010 E 10717701 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2414302**

54 Título: **Utilización de los copolímeros superplastificantes reductores de viscosidad**

30 Prioridad:

01.04.2009 FR 0952101

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2015

73 Titular/es:

**LAFARGE (50.0%)
61, rue des Belles Feuilles
75116 Paris, FR y
CHRYSO (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RINALDI, DAVID;
NARANJO, HORACIO;
MOSQUET, MARTIN;
MAITRASSE, PHILIPPE y
DESSEROIR, ALEXANDRE**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 534 110 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

Utilización de los copolímeros superplastificantes reductores de viscosidad

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a la utilización de (co)polímeros policarboxílicos polialcoxilados específicos para mejorar la viscosidad de composiciones hidráulicas.
- [0002]** Durante la aplicación de un hormigón fluido en obra, un criterio importante de rendimiento constituye la viscosidad del hormigón. Una viscosidad reducida es útil puesto que permite acelerar la preparación, la transferencia y la aplicación. En particular se busca para las formulaciones de hormigones autonivelantes. En la práctica, la viscosidad del hormigón se puede medir por el tiempo de flujo de un volumen dado de hormigón a través de un cono troncocónico. Cuanto más breve sea el tiempo de flujo, menos viscoso será el hormigón y más fácil será su aplicación.
- 15 **[0003]** Así es frecuente añadir agua al hormigón durante su transporte desde la central de fabricación o en la obra si este ha perdido fluidez. Ahora bien, si la incorporación de agua permite disminuir la viscosidad de una formulación de hormigón, puede conllevar igualmente una degradación de las resistencias mecánicas y de los riesgos incrementados de fisuración, pudiendo dar lugar a controversias en el hormigón endurecido.
- 20 **[0004]** El descubrimiento de las propiedades dispersantes excepcionales de los (co)polímeros peines policarboxilatos polialcoxilados (PCP), también llamados superplastificantes, ha permitido a la tecnología del hormigón progresar rápidamente. No obstante, su efecto reductor de agua no presupone su efecto reductor de la viscosidad de hormigones, el cual se muestra muy variable.
- 25 **[0005]** Estos superplastificantes son unos (co)polímeros que presentan una estructura en peine, cuya cadena principal polimérica consta de unos grupos carboxílicos que llevan unas cadenas laterales compuestas de secuencias de tipo poliéter.
- [0006]** Con el fin de mejorar la capacidad de reducción de viscosidad de adyuvantes de tipo PCP, la solicitud de patente WO 2004/099100 describe unas mezclas de (co)polímeros de los cuales uno ha sido modificado por introducción de un grupo hidrófobo en la cadena lateral. Estas mezclas de (co)polímeros son no obstante bastante complejas y tanto su formulación como sus propiedades pueden ser delicadas de controlar.
- 30 **[0007]** Por otro lado, la solicitud de patente WO 2004/099099 propone unos (co)polímeros obtenidos por polimerización del 20 al 60% en peso de (met)acrilato de alquilo, 15 la 40% en mol de monómero instaurado que lleva una cadena polialquilenol glicol y del 19 al 65% en mol de un ácido carboxílico. Según este documento, solo los (co)polímeros preparados respetando estos intervalos dan resultados favorables.
- 35 **[0008]** La solicitud de patente JP 09248438 describe unos (co)polímeros que constan de una cadena principal, especialmente compuesta esencialmente por unidades (met)acrílicas y unas cadenas laterales polioxilalquiladas que comprenden unas unidades hidrófobas distribuidas de manera estadística a título de adyuvante con el fin de reducir la viscosidad de composiciones hidráulicas.
- [0009]** Un objetivo de la invención consistía por tanto en proponer unos adyuvantes específicos que permitan mejorar la viscosidad, en particular disminuyéndola, unas formulaciones de composiciones hidráulicas, a la vez que se conservan unas propiedades interesantes de reducción de agua.
- 45 **[0010]** Otro objetivo consistía por último en proponer tales adyuvantes que sean poco costosos y de fácil fabricación industrial.
- 50 **[0011]** Este objetivo se consigue por la utilización de (co)polímeros que constan de una cadena principal obtenida esencialmente a partir de monómeros (met)acrílicos y unas cadenas laterales de tipo polioxilalquilado que comprenden unas unidades hidrófobas distribuidas de manera estadística a título de adyuvante con el fin de reducir la viscosidad de composiciones hidráulicas tal como se define en la reivindicación 1.
- 55 **[0012]** La invención se basa en la constatación sorprendente de que la asociación, en un (co)polímero, de unidades procedentes de monómeros (met)acrílicos en la cadena principal y de cadenas laterales de tipo polioxilalquilado que comprenden unas unidades hidrófobas distribuidas de manera estadística, accesibles por un procedimiento de preparación simple y poco costoso, confiere a los polímeros un comportamiento interesante en

materia de reducción de la viscosidad.

[0013] Se entiende lo siguiente por el término «polímero peine» designar unos (co)polímeros que constan de una cadena principal y unas cadenas laterales.

5

[0014] El término «(co)polímero» engloba los polímeros y los copolímeros, obtenidos por polimerización de un solo o de varios monómeros, respectivamente.

[0015] El término «monómeros (met)acrílicos» engloba los monómeros acrílicos y los monómeros metacrílicos.

10

[0016] Por el término «composiciones hidráulicas», se entiende definir cualquier composición que presente una toma hidráulica y, particularmente, los cementos, morteros y hormigones destinados al conjunto de los mercados de la construcción (construcción, ingeniería civil o planta de prefabricación).

15 **[0017]** Se entiende por el término «grupo hidrófobo» o «unidad hidrófoba» un grupo que tiene una contribución negativa en el cálculo del HLB según la teoría de Davies (J. T. Davies, Proc. Intern. Congr. Surface Active Substances, 2nd, London, Vol. I, p. 426 (1957)). Los valores HLB pueden ser, por ejemplo, los siguientes:

	Grupos	HLB según la teoría de Davies
20	-OSO ₃ Na	+38,7
	-COOK	+21,1
	-COO Na	+19,1
	-N amina ternaria	+9,4
	Éster (sorbitán)	+6,8
25	Éster (libre)	+2,4
	-COOH	+2,1
	-OH (libre)	+1,9
	-O-	+1,3
	-OH (sorbitán)	+0,5
30	-CH ₂ -CH ₂ -O- (grupo óxido de etileno)	+0,33
	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O- (grupo óxido de propileno)	-0,015
	-CH ₃ , -CH ₂ -, =CH-	-0,475

35 **[0018]** Preferentemente, la unidad hidrófoba comprende o está constituida por unos grupos oxialquileno que constan de más de 2 átomos de carbono y, particularmente, de al menos tres átomos de carbono. Preferentemente, los grupos hidrófobos son unos grupos oxipropileno y oxibutileno, preferentemente unos grupos oxipropileno.

40 **[0019]** Por el término «distribución estadística», se entiende designar una distribución irregular, por tanto no una distribución en bloque de unidades hidrófobas en la cadena lateral. Este tipo de distribución se obtiene especialmente por reacción en presencia de las diferentes especies y su estructura dependerá especialmente de su reactividad respectiva. Este término está destinado a cubrir especialmente las distribuciones presentes en los (co)polímeros llamados a gradiente (« graded ») o afilados (« tapered ») que constan de cadenas en las cuales la concentración de una unidad aumenta progresivamente a lo largo de la cadena. Este término está destinado igualmente a cubrir las distribuciones que constan de una terminación de cadena que tiene al menos un grupo no hidrófobo, especialmente un grupo oxietileno.

45 **[0020]** Según la invención, el (co)polímero utilizado tiene una constitución específica tanto al nivel de la cadena principal como al nivel de las cadenas laterales.

50 **[0021]** El (co)polímero utilizado según la invención consta de una cadena principal compuesta esencialmente de unidades (met)acrílicas y de cadenas laterales de tipo polioxialquilado que comprenden del 1 al 80% en masa con respecto al polímero seco de unidades hidrófobas distribuidas de manera estadística.

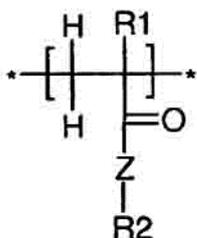
55 **[0022]** Se entiende por el término «compuesta esencialmente» una proporción de al menos el 50%, preferentemente de al menos el 80% e incluso preferentemente de al menos el 95% en masa de monómero con respecto a la totalidad de monómeros. Según un modo de realización preferido, el (co)polímero utilizado según la invención consta solamente de las unidades (met)acrílicas.

[0023] Según la invención, la cadena principal tiene un grado de polimerización de 15 a 45, especialmente de 20 a

40.

[0024] Según un modo de realización de la invención, las unidades (met)acrílicas en el (co)polímero utilizado son de fórmula (I) siguiente:

5



(I)

en la cual:

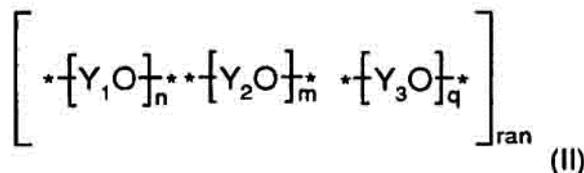
10 R¹ es hidrógeno o metilo;

Z es O ó NH; y

R² es H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo de 1 a 20 átomos de carbono o incluso un grupo -Q-

15

R³ en el cual R³ es H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo de 1 a 20 átomos de carbono y Q es de fórmula (II):



20

en la cual:

- Y₁ representa un grupo alquileo de 2 átomos de carbono,

25 - Y₂ representa un grupo alquileo de 3 átomos de carbono;

- Y₃ representa un grupo alquileo de 4 átomos de carbono;

- n es un número entero comprendido de 1 a 100;

30

- m es un número entero comprendido de 0 a 150;

- q es un número entero comprendido de 0 a 150; y

35 - (n + m + q) es un número entero comprendido de 1 a 500,

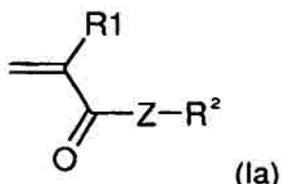
sabiendo que el (co)polímero de fórmula (I) consta al menos de un grupo Q con m o q > 0.

[0025] La mención «ran» que indexa los corchetes en la fórmula (II) significa que los grupos Y₁O a Y₃O están distribuidos de manera estadística en el grupo Q.

[0026] En el (co)polímero utilizado según la invención, no es necesario que cada uno de los grupos Q conste de los grupos Y₂O o Y₃O. No obstante, la proporción media n/(n+m+q) varía preferentemente entre 0,2 y 0,99.

45 **[0027]** Según la invención, la masa molar media de las cadenas laterales está comprendida de 500 a 5.000 g/mol.

[0028] Preferentemente, el (co)polímero se puede obtener por polimerización radicalaria de un monómero (met)acrílico de fórmula (Ia) siguiente:



5

en la cual los sustituyentes R¹, Z y R² tienen el mismo significado que en la fórmula (I) anterior.

[0029] En las fórmulas (I) (Ia) y (II) precitadas, se prefieren particularmente las características siguientes:

10

- Z es O;

- R² es un grupo -Q-R³ en el cual:

15 • R³ representa un grupo metilo o etilo, preferentemente un grupo metilo;

• n es un número entero que varía de 1 a 100;

20 • m es un número entero que varía de 1 a 100, preferentemente de 1 a 75; y

• q es 0;

• la proporción media $n/(n+m+q)$ varía de 0,5 a 0,99.

25 **[0030]** Ventajosamente, los (co)polímeros descritos pueden estar compuestos por unidades diferentes. Especialmente, puede ser interesante introducir unas cadenas laterales diferentes en su longitud y/o el número y la disposición de las unidades hidrófobas.

30 **[0031]** Por otro lado, los (co)polímeros descritos pueden constar igualmente de otras unidades en la cadena principal. Especialmente, puede ser interesante introducir unas unidades procedentes de monómeros maléicos, especialmente escogidas entre el grupo del ácido maléico, el anhídrido maléico, los hemí-ésteres del ácido maléico con unos alcoholes, glicoles o aminas que constan de 1 a 10 átomos de carbono y, eventualmente, alcoxilados con de 1 a 500 unidades oxialquileno. Estas unidades pueden, en su caso, llevar igualmente unas cadenas laterales de tipo polioxialquilado que comprenden unas unidades hidrófobas distribuidas de manera estadística.

35

[0032] El contenido en tales unidades en el (co)polímero es sin embargo preferentemente inferior al 35% y, preferentemente, inferior al 25% en número. Particularmente preferidos son los polímeros cuya cadena está constituida por unidades (met)acrílicas, excluyendo otras unidades. En la ausencia de monómero alílico, el porcentaje de este tipo de unidades puede llegar hasta el 49% en número.

40

[0033] De manera ventajosa, el (co)polímero según la invención comprende al menos el 3% de unidades hidrófobas, preferentemente al menos el 17% de unidades hidrófobas en porcentaje másico con respecto a la masa del (co)polímero.

45 **[0034]** Preferencialmente, el (co)polímero según la invención comprende como máximo el 60% de unidades hidrófobas en porcentaje másico con respecto a la masa del (co)polímero.

[0035] Según la invención, el (co)polímero comprende unas cadenas laterales de tipo oxialquileno que comprenden unas unidades hidrófobas repartidas de manera estadística en la cadena.

50

[0036] Los (co)polímeros que presentan este tipo de distribución son particularmente fáciles de preparar, puesto que la cadena polioxialquilada puede ser sintetizada por una sola etapa, en presencia de los diferentes óxidos de alquileno, en lugar de un procedimiento de varias etapas, como es con mayor frecuencia el caso para la preparación

de (co)polímeros bloque, por ejemplo.

[0037] La cadena lateral oxialquilena puede estar presente en el o los monómeros desde antes de la polimerización o deducirse de una reacción de esterificación tras la polimerización.

5

[0038] Cuando las cadenas laterales de tipo oxialquileno que constan de unidades hidrófobas son llevadas por el monómero, los (co)polímeros pueden ser obtenidos así por copolimerización, preferentemente de tipo radicalaria, de monómeros apropiados. La (co)polimerización se puede conducir por vía radicalaria de manera convencional como se describe por ejemplo en la solicitud de patente n.º PCT/FR2005/002438 (WO2006/037888).

10

[0039] Como alternativa, las cadenas laterales se pueden introducir por reacción de un ácido policarboxílico con un poliéter apropiado, según el procedimiento descrito por ejemplo en la solicitud FR 2 776 285.

[0040] Según una variante, el (co)polímero se puede obtener por post-esterificación, procedimiento en el cual se hace reaccionar, en presencia de agua y de un catalizador, a una temperatura comprendida entre 120 y 250 °C:

15

- al menos un ácido policarboxílico obtenido por polimerización de al menos un ácido carboxílico no saturado; y

- al menos un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido policarboxílico,

20

[0041] siendo el catalizador una sal alcalina o alcalino-térrica de un ácido prótico fuerte.

[0042] El catalizador se puede escoger en particular entre las sales de ácidos alquil-, alquilaril-aril-, o arilalquilsulfónicos, los ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfónicos, los ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfónicos y los alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfatos ácidos. El catalizador es una sal alcalina o alcalino-térrica de los ácidos definidos anteriormente e incluye especialmente las sales de Na, K, Li, Ca y Mg. El catalizador se puede añadir en una cantidad del 0,04% al 10% molar, añadido al número de funciones carboxílicas del ácido policarboxílico.

30

[0043] Preferentemente, el ácido policarboxílico se obtiene por polimerización de monómeros que contienen como componente esencial el ácido (met)acrílico. Eventualmente, el ácido policarboxílico se puede derivar también de otros comonómeros que comprenden una funcionalidad diferente de un ácido carboxílico a una o varias instauraciones etilénicas que se pueden copolimerizar con el ácido (met)acrílico, tales como el ácido maléico y el anhídrido de ácido maléico o los monómeros que comprenden unos grupos sulfónicos, sulfatos ácidos, fosfóricos, fosfónicos y vinil metalil.

35

[0044] Preferentemente, el ácido policarboxílico es un homopolímero y/o un (co)polímero de ácido (met)acrílico o un (co)polímero de ácido (met)acrílico y de ácido maléico o de anhídrido maléico. La masa molar media en peso Mw del ácido policarboxílico está comprendida preferentemente entre 500 y 60.000, especialmente entre 500 y 3.800, en particular entre 1.000 y 3.500.

40

[0045] El poliéter puede ser en particular un alquiléter de polialquileno glicol de fórmula HO-Q-R³ en el cual R³ y Q son tales como se indican para la fórmula (II) descrita anteriormente. Este tipo de macromonómero se puede obtener por ejemplo por polimerización aniónica con varios óxidos de alquileno en presencia de una base fuerte. Se añade por ejemplo del 5 al 80% molar de poliéter añadido al número de funciones carboxílicas disponibles del ácido policarboxílico.

45

[0046] Preferentemente, el poliéter está constituido:

50

- por uno o varios alquiléteres de polietileno glicol, que contienen unas unidades oxipropilenas, que se distinguen por su peso molecular medio en peso; o

- por uno o varios alquiléteres de polipropileno glicol que encierran unas unidades oxietilenas, que se distinguen por su peso molecular medio en peso; o

55

- por una mezcla de alquiléteres definidos de ese modo.

[0047] La masa molar media del poliéter puede variar de 500 a 5.000, especialmente de 1.000 a 3.000.

[0048] La cantidad de poliéter aplicado en el procedimiento descrito dependerá del grado de esterificación deseado.

5 **[0049]** La reacción de esterificación se puede conducir de manera que se esterifique una parte, por ejemplo del 5 al 80% de las funciones carboxílicas por un poliéter o una mezcla de poliéteres. Generalmente es conducida bajo presión reducida con el fin de eliminar progresivamente el agua formada durante la reacción. La presión reducida está comprendida generalmente entre aproximadamente 5 y 150 mbares. La reacción se detiene cuando el porcentaje contemplado de funciones carboxílicas esterificadas del ácido policarboxílico se ha logrado.

10

[0050] La masa molar media en peso, «Mw», del copolímero dispersante, medido por cromatografía por permeación de gel con un calibrado polietileno glicol, varía generalmente entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 1.000.000, preferentemente entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 80.000, especialmente de 10.000 a 50.000, en particular de 15.000 a 45.000. Salvo indicación contraria, en la presente solicitud, las masas molares se expresan en g/mol, siendo omitida comúnmente la unidad.

15

[0051] De manera ventajosa, el (co)polímero utilizado según la invención se puede aplicar sin purificación posterior. Cuando se ha preparado según el procedimiento descrito anteriormente, el (co)polímero se podrá utilizar bajo forma nativa o a un nivel de neutralización escogido utilizando una base o una mezcla de bases conocidas por el experto en la materia, por ejemplo un hidróxido de sodio, hidróxido de litio, un hidróxido de potasio, un hidróxido de calcio o una amina primaria, secundaria o terciaria.

20

[0052] El (co)polímero utilizado según la invención se presenta en general en forma de solución, especialmente acuosa, o en un solvente, en dispersión, o incluso en forma de polvo. Preferentemente, se utiliza en forma de solución acuosa, por ejemplo con una concentración del 20 al 80% preferentemente del 20 al 40% en peso seco.

25

[0053] Por otro lado, la formulación podrá constar además de un antiespumante con el fin de corregir el índice de aire de la composición hidráulica. La formulación y la dosificación en antiespumante dependerán de la estructura del polímero dispersante y del índice de aire deseado.

30

[0054] Los resultados obtenidos muestran que el efecto reductor de viscosidad a 5 minutos es proporcional a la cantidad de grupos hidrófobos con respecto al aglomerante. También, la dosificación en (co)polímero se puede ajustar de manera que el índice de grupos hidrófobos en la composición de aglomerante hidráulico esté comprendido entre 0,02 y 0,5% máxicos con respecto al peso de aglomerante, según el efecto deseado.

35

[0055] Por último, el (co)polímero formulado se podrá utilizar solo o en asociación con uno o varios aditivos tales como un acelerador, retardador u otro dispersante, con el fin de ajustar las propiedades reológicas y de toma del material.

40 **[0056]** El (co)polímero se puede utilizar con unas composiciones a base de cemento hidráulico como los cementos Portland CEM I; los cementos aluminosos, diversos cementos compuestos CEM II o CEM III constituidos por mezcla, antes o después de la trituración de clínker de Portland y de escoria, de puzolanas naturales y/o de cenizas volantes.

45 **[0057]** Los adyuvantes descritos se pueden utilizar para diferentes composiciones hidráulicas, especialmente unas composiciones de hormigón, mortero, lechada, capas o pastas.

[0058] La utilización de los (co)polímeros descritos es particularmente interesante para la reducción de la viscosidad de composiciones de hormigón que tengan una proporción E/C (proporción másica entre el agua y el cemento) comprendida entre 0,15 y 1, preferentemente comprendida entre 0,2 y 0,8.

50

[0059] Son especialmente interesantes para unas formulaciones de hormigones autonivelantes/autocompactantes (BAN/BAP), de hormigones premezclados o incluso de hormigones destinados al dominio de la prefabricación.

55 **[0060]** La invención se describirá en lo sucesivo más en detalle por medio de las figuras y de los ejemplos que se muestran a continuación:

Figura 1: un diagrama que muestra el efecto de la dosificación en grupos hidrófobos sobre la viscosidad a 5 minutos para los (co)polímeros acrílicos; y

Figura 2: un diagrama que muestra el efecto de la dosificación en grupos hidrófobos sobre la viscosidad a 5 minutos para los (co)polímeros metacrílicos.

5 EJEMPLOS

[0061] Salvo indicación contraria, las menciones de porcentajes se entienden en lo expuesto que se muestra a continuación en peso con respecto al peso de la formulación final,

10 EJEMPLO A (ejemplo de comparación)

[0062] En un cuadrícol provisto de un agitador y de medios de calentamiento y unido a una trompa de agua, se han introducido 25 g de ácido poliacrílico ($M_w=2.000$, valor ácido medido = 330 mg KOH/g, extracto seco 49% en peso) después 0,34 g (5,5% molar de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de hidróxido de litio. En el medio se han introducido a continuación 73,66 g (25% molar de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno metoxilado de masa molar $M_w 2.000$ (MPEG2000). La mezcla reactiva ha sido llevada a una temperatura de 80 °C y puesta progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al final de la destilación del agua, la temperatura del medio reactivo se ha llevado progresivamente a 175 °C. El tiempo de reacción se ha medido a partir del momento en el que el medio reactivo alcanzó los 170 °C. La reacción se ha proseguido durante una duración de 6h.

[0063] El progreso de la reacción de esterificación va seguido de la dosificación de MPEG que no ha reaccionado, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibrado establecida previamente. El contenido en poliéter residual se indica en la tabla 1 a continuación.

[0064] Después de la reacción, el medio reactivo se vuelve a llevar a presión atmosférica y el calentamiento se corta. Una vez que la temperatura del medio reactivo sea inferior a 90 °C, el polímero fundido se diluirá al 50% en peso en el agua.

30 EJEMPLO B (ejemplo de comparación)

[0065] En un cuadrícol provisto de un agitador y de medios de calentamiento y unido a una trompa de agua, se han introducido 25,0 g de ácido polimetacrílico ($M_w=4.000$, es decir un grado de polimerización de la cadena principal de aproximadamente 47, valor ácido medido = 184,8 mg KOH/g, extracto seco 30,4% en peso) después 2,0 g (2,5% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de una solución de hidróxido de sodio al 50% en peso.

[0066] En el medio se han introducido a continuación 30,1 g (18,25% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de polióxido de etileno metoxilado de masa molar $M_w 2.000$ (MPEG 2000) y 11,3 g 18,25% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de polióxido de etileno metoxilado de masa molar $M_w 750$ (MPEG 750).

[0067] La mezcla reactiva ha sido llevada a una temperatura de 80 °C y puesta progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al final de la destilación del agua, la temperatura del medio reactivo se ha llevado progresivamente a 175 °C. El tiempo de reacción se ha medido a partir del momento en el que el medio reactivo alcanzó los 170 °C. La reacción se ha proseguido durante una duración de 8h30. El contenido en poliéter residual se indica en la tabla 1 a continuación.

[0068] Después de la reacción, el medio reactivo se vuelve a llevar a presión atmosférica y el calentamiento se corta. Una vez que la temperatura del medio reactivo sea inferior a 90 °C, el polímero fundido se diluirá al 50% en peso en el agua.

EJEMPLO C (ejemplo de comparación)

[0069] En un cuadrícol provisto de un agitador y de medios de calentamiento y unido a una trompa de agua, se han introducido 50 g de ácido polimetacrílico ($M_w=4.000$, es decir un grado de polimerización de la cadena principal de aproximadamente 47, valor ácido medido = 184,8 mg KOH/g, extracto seco 30% en peso) después 0,34 g (2,5% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de una solución de hidróxido de sodio al 50% en peso.

5 **[0070]** En el medio se han introducido a continuación 95,76 g (29% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de polióxido de etileno metoxilado de masa molar Mw 2.000 (MPEG2000) que contiene 20% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi. La mezcla reactiva ha sido llevada a una temperatura de 80 °C y puesta progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al final de la destilación del agua, la temperatura del medio reactivo se ha llevado progresivamente a 175 °C. El tiempo de reacción se ha medido a partir del momento en el que el medio reactivo alcanzó los 170 °C. La reacción se ha proseguido durante una duración de 6h.

10 **[0071]** El progreso de la reacción de esterificación va seguido de la dosificación de MPEG que no ha reaccionado, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibrado establecida previamente. El contenido en poliéter residual se indica en la tabla 1 a continuación.

15 **[0072]** Después de la reacción, el medio reactivo se vuelve a llevar a presión atmosférica y el calentamiento se corta. Una vez que la temperatura del medio reactivo sea inferior a 90 °C, el polímero fundido se diluirá al 50% en peso en el agua.

EJEMPLO D (ejemplo de comparación)

20 **[0073]** En un cuadrícol provisto de un agitador y de medios de calentamiento y unido a una trompa de agua, se han introducido 50 g de ácido polimetacrílico (Mw=4.000, es decir un grado de polimerización de la cadena principal de aproximadamente 47, valor ácido medido = 184,8 mg KOH/g, extracto seco 30% en peso) después 0,34 g (2,5% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de una solución de hidróxido de sodio al 50% en peso.

25 **[0074]** En el medio se han introducido a continuación 102,31 g (31% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de polióxido de etileno metoxilado de masa molar Mw 2.000 (MPEG2000) que contiene 10% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi. La mezcla reactiva ha sido llevada a una temperatura de 80 °C y puesta progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al final de la destilación del agua, la temperatura del medio reactivo se ha llevado progresivamente a 175 °C. El tiempo de reacción se ha medido a partir del momento en el que el medio reactivo alcanzó los 170 °C. La reacción se ha proseguido durante una duración de 6h.

35 **[0075]** El progreso de la reacción de esterificación va seguido de la dosificación de MPEG que no ha reaccionado, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibrado establecida previamente. El contenido en poliéter residual se indica en la tabla 1 a continuación.

[0076] Después de la reacción, el medio reactivo se vuelve a llevar a presión atmosférica y el calentamiento se corta. Una vez que la temperatura del medio reactivo sea inferior a 90 °C, el polímero fundido se diluirá al 50% en peso en el agua.

40 **EJEMPLO 1**

45 **[0077]** En un cuadrícol provisto de un agitador y de medios de calentamiento y unido a una trompa de agua, se han introducido 25 g de ácido poliacrílico (Mw=2.000, es decir un grado de polimerización de la cadena principal de aproximadamente 28, valor ácido medido = 330 mg KOH/g, extracto seco 49% en peso) después 0,34 g (5,5% molar de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de hidróxido de litio.

50 **[0078]** En el medio se han introducido a continuación 73,66 g (25% molar de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de poliéter (polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene 10% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi).

55 **[0079]** La mezcla reactiva ha sido llevada a una temperatura de 80 °C y puesta progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al final de la destilación del agua, la temperatura del medio reactivo se ha llevado progresivamente a 175 °C. El tiempo de reacción se ha medido a partir del momento en el que el medio reactivo alcanzó los 170 °C. La reacción se ha proseguido durante una duración de 8h30. El contenido en poliéter residual se indica en la tabla 1 a continuación.

[0080] Después de la reacción, el medio reactivo se vuelve a llevar a presión atmosférica y el calentamiento se corta. Una vez que la temperatura del medio reactivo sea inferior a 90 °C, el polímero fundido se diluirá al 50% en

peso en el agua.

Tabla 1: constitución de los (co)polímeros probados

Ejemplo	Ácido policarboxílico	Grado de polimerización de la cadena principal	Poliéter		Índice de éster contemplado % molar]	Poliéter residual % en peso]
			Masa molar	Oxiprop. % molar]		
A	Acrílico	28	2.000	0	25	4,7
B	Metacrílico	47	2000/750	0/0	36,5	3,2
C	Metacrílico	47	2.000	20	29	7,8
D	Metacrílico	47	2.000	10	31	8,2
1	Acrílico	28	2.000	10	25	6,5
2	Acrílico	28	2.000	20	25	9,9
3	Acrílico	28	2.000	50	25	11,5
4	Acrílico	28	2.000	10*	25	8,5
5**	Metacrílico	47	2.000/750	10/0	36,5	3,5
6**	Metacrílico	47	2.000/750	30/0	36,5	3,1
7**	Metacrílico	47	2.000/750	50/0	36,5	3,8
8	Metacrílico	35	2.000	20	29	9,6
9	Metacrílico	35	2.000	10	29	9,4
10	Metacrílico	35	2.000	30	29	9,9

* de media, el poliéter consta de las cadenas con 50% y 0% OP
 ** no según la invención

5

EJEMPLO 2

[0081] El ejemplo 1 se ha repetido en las mismas condiciones operatorias pero reemplazando el poliéter por un MPEG de masa molar 2.000 con 20% molares de unidades oxipropileno. La reacción se detiene al cabo de 8h30. El contenido en poliéter residual se indica en la tabla 1 mostrada anteriormente.

EJEMPLO 3

[0082] Se ha preparado primero la solución de catalizador por neutralización de ácido p-tolueno sulfónico en solución acuosa, donde el pH se lleva a un pH comprendido entre 7 y 10 con la ayuda de sosa (al 50%, después 1 N y, por último, 0,1 N).

[0083] En un quadricol provisto de un agitador y de medios de calentamiento y unido a una trompa de agua, se han introducido 25 g de ácido poliacrílico (Mw=2.000, valor ácido medido = 330 mg KOH/g, extracto seco 49% en peso) después 0,86 g (28,7 g de una solución al 3% en peso, 3% molar de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de p-toluenosulfonato de sodio.

[0084] En el medio se han introducido a continuación 73,66 g (25% molar de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene 50% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi.

[0085] La mezcla reactiva ha sido llevada a una temperatura de 80 °C y puesta progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al final de la destilación del agua, la temperatura del medio reactivo se ha llevado progresivamente a 175 °C. El tiempo de reacción se ha medido a partir del momento en el que el medio reactivo alcanzó los 170 °C. La reacción se ha proseguido durante una duración de 8h30.

[0086] El progreso de la reacción de esterificación va seguido de la dosificación de MPEG (poliéter metoxi terminado) que no ha reaccionado, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibrado establecida previamente.

35

[0087] Después de la reacción, el medio reactivo se vuelve a llevar a presión atmosférica y el calentamiento se corta. Una vez que la temperatura del medio reactivo sea inferior a 90 °C, el polímero fundido se diluirá al 50% en peso en el agua.

[0088] El contenido en poliéter residual se ha indicado en la tabla 1 anteriormente.

EJEMPLO 4

5 [0089] Con el fin de estudiar la influencia de la disposición de los grupos hidrófobos, el ejemplo 1 se ha repetido en las condiciones operatorias del ejemplo 3, pero reemplazando el poliéter por un MPEG mixto OP/OE de misma masa molar que consta de una cadena con un ratio molar OP/(OE+OP) del 50% y una cadena 100% de unidades oxietileno. Dada la proporción entre las 2 cadenas, el MPEG consta de media del 10% molar de unidades
10 oxipropileno por cadena. La reacción se detiene al cabo de 6 horas. El contenido en poliéter residual se ha indicado en la tabla 1 anteriormente.

EJEMPLO 5

15 [0090] En un quadricol provisto de un agitador y de medios de calentamiento y unido a una trompa de agua, se han introducido [25,0]g de ácido polimetacrílico (Mw=4.000, valor ácido medido = 184,8 mg KOH/g, extracto seco 30,4% en peso) después 2,0 g (2,5% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de una solución de hidróxido de sodio al 50% en peso.

20 [0091] En el medio se han introducido a continuación 30,1 g (18,5% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene 10% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi y 11,3 g (18,5% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de polióxido de etileno metoxilado de masa molar Mw 750 (MPEG750).

25 [0092] La mezcla reactiva ha sido llevada a una temperatura de 80 °C y puesta progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al final de la destilación del agua, la temperatura del medio reactivo se ha llevado progresivamente a 175 °C. El tiempo de reacción se ha medido a partir del momento en el que el medio reactivo alcanzó los 170 °C. La reacción se ha proseguido durante una duración de 8h30. Después de la reacción, el medio
30 reactivo se vuelve a llevar a presión atmosférica y el calentamiento se corta. Una vez que la temperatura del medio reactivo sea inferior a 90 °C, el polímero fundido se diluirá al 50% en peso en el agua. El contenido en poliéter residual medido se abarca en la tabla 1 más abajo.

EJEMPLO 6

35 [0093] El ejemplo 5 se repite en las mismas condiciones operatorias pero reemplazando el poliéter de masa molar Mw 2.000 por un polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene 30% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi. La reacción se detiene al cabo de 8h30. El contenido en poliéter residual medido se abarca en la tabla 1 mostrada
40 anteriormente.

EJEMPLO 7

45 [0094] El ejemplo 5 se repite en las mismas condiciones operatorias pero reemplazando el poliéter de masa molar Mw 2.000 por un polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene 50% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi. La reacción se detiene al cabo de 8h30. El contenido en poliéter residual medido se abarca en la tabla 1 mostrada anteriormente.

EJEMPLO 8

50 [0095] El ejemplo 8 es análogo al ejemplo C con la diferencia de que el ácido polimetacrílico (Mw=4.000) se ha reemplazado por el ácido polimetacrílico de masa molar Mw de 3.100 g/mol, lo que corresponde a un grado de polimerización de aproximadamente 35.

55 [0096] Más concretamente, en un quadricol provisto de un agitador y de medios de calentamiento y unido a una trompa de agua, se han introducido 50 g de ácido polimetacrílico (Mw=3.100, valor ácido medido = 166 mg KOH/g, extracto seco 30% en peso) después 0,32 g (2,5% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de una solución de hidróxido de sodio al 50% en peso.

[0097] En el medio se han introducido a continuación 86,01 g (29% molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de polióxido de etileno metoxilado de masa molar Mw 2.000 que contiene 20% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi.

5

[0098] La mezcla reactiva ha sido llevada a una temperatura de 80 °C y puesta progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al final de la destilación del agua, la temperatura del medio reactivo se ha llevado progresivamente a 175 °C. El tiempo de reacción se ha medido a partir del momento en el que el medio reactivo alcanzó los 170 °C. La reacción se ha proseguido durante una duración de 8h30. Después de la reacción, el medio reactivo se vuelve a llevar a presión atmosférica y el calentamiento se corta. Una vez que la temperatura del medio reactivo sea inferior a 90 °C, el polímero fundido se diluirá al 50% en peso en el agua. El contenido en poliéter residual medido se ha abarcado en la tabla 1 anteriormente.

10

EJEMPLO 9

15

[0099] El ejemplo 8 se repite en las mismas condiciones operatorias pero reemplazando el poliéter de masa molar Mw 2.000 por un polióxido de etileno/polioxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene 10% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi. La reacción se detiene al cabo de 8h30. El contenido en poliéter residual medido se abarca en la tabla 1 mostrada anteriormente.

20

EJEMPLO 10

[0100] El ejemplo 8 se repite en las mismas condiciones operatorias pero reemplazando el poliéter de masa molar Mw 2.000 por un polióxido de etileno/polioxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene 30% molares de óxido de propileno repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena, la cual se termina por un grupo metoxi. La reacción se detiene al cabo de 8h30. El contenido en poliéter residual medido se abarca en la tabla 1 mostrada anteriormente.

25

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

30

[0101] Los polímeros obtenidos en los ejemplos de 1 a 10 han sido probados a título de adyuvantes para diferentes composiciones hidráulicas y se han comparado con los de los polímeros según los ejemplo A, B, C y D.

35

[0102] Salvo indicación contraria, los polímeros se utilizan sin purificación posterior, tal como se han obtenido tras la reacción, después de la neutralización y dilución al 20% en peso en solución acuosa.

[0103] Los rendimientos de los polímeros a título de adyuvantes de composiciones hidráulicas se evalúan siguiendo la viscosidad y el esparcimiento de morteros prueba.

40

[0104] Se han utilizado dos formulaciones diferentes de mortero, las cuales se denominarán en lo sucesivo mortero I y mortero II. Su composición se indica en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2: composición de los morteros I y II

45

Componente	Mortero I [g]	Mortero II [g]
Arena normalizada	1.350	1.350
Fulchiron E2 LS	200,1	557,7
Cemento CEMI 52,5 Saint Pierre La Cour	480,4	624,9
Relleno Erbray	340,8	412,1
Agua amasada total	326,7 (incluyendo 100 para prehumectación)	375,1 (incluyendo 100 para prehumectación)
Proporción agua/cemento	0,680	0,60

[0105] El cemento es el CEM I 52,5 de Saint Pierre La Cour (proveedor: Lafarge).

50

[0106] Las dosificaciones respectivas de adyuvantes indicadas en la tabla 3 se expresan en masa seca con respecto a la cantidad de cemento.

[0107] El mortero se ha preparado con higrometría y temperatura constante ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ - $70 \pm 5\%$ de humedad relativa).

5 **[0108]** Con el fin de neutralizar un eventual efecto espumante de los adyuvantes, una dosis de fosfato de tributilo (1% con respecto a la solución de adyuvante) se añade al mismo tiempo que el (co)polímero en el agua de amasado.

a) Preparación del mortero

10

[0109] El mortero se ha preparado de la manera siguiente:

Se ha introducido en el bol de un mezclador (Perrier BA 008) la arena normalizada. A continuación, se ha añadido aproximadamente un 6% másico con respecto a la arena de agua de humectación mezclando a velocidad de aproximadamente 140 tr/min en el espacio de 30 segundos. La mezcla se ha continuado durante 30 segundos antes de dejar reposar la masa durante 4 minutos. A continuación, se ha introducido el cemento y el relleno calcáreo (origen: ERBRAY proporcionado por la sociedad MEAC) malaxado después durante 1 minuto antes de añadir el agua de amasado y la dosificación especificada en adyuvante, malaxando al mismo tiempo. Después de estas etapas, se ha proseguido el malaxado durante 2 minutos más a 280 tr/min.

20

b) Efecto fluidificante y reductor de viscosidad

[0110] El efecto fluidificante y el efecto reductor de viscosidad se han medido por medio de pruebas micro-hormigón.

25

[0111] El efecto fluidificante se evalúa por la medida del esparcimiento de un mortero sobre una placa de vidrio.

[0112] La cantidad de adyuvante se dosifica de forma que se obtenga una fluidificación inicial suficiente, es decir un valor de esparcimiento de 320 a 350 mm. La dosificación inicial se indica en % de peso (de polímero seco) con respecto al peso del cemento. El plazo inicial se fija en 5 minutos después de añadir el cemento a la mezcla de arenas húmedas.

30

[0113] Se evalúa igualmente la viscosidad por medio de la medida del tiempo de flujo del mortero a través de un embudo troncocónico, que presenta un diámetro de 150 mm en la base y 17 mm en la parte superior y que consta de dos marcas separadas por 60 mm, encontrándose la primera a 12 mm de la base.

35

[0114] La viscosidad del mortero corresponde al valor en segundos del tiempo necesario para que el mortero fluya a través del embudo desde la marca 1 hasta la marca 2.

40 **[0115]** El efecto reductor de viscosidad de un adyuvante se constata por comparación de los valores de viscosidad de los micro-hormigones para un esparcimiento comparable.

Tabla 3: efectos de los polímeros acrílicos sobre la viscosidad de morteros prueba mortero I)

Ejemplo	Mortero	Dosificación*	Tiempo (min)	
A	I	0,20	Esparcimiento	330
			Viscosidad	16
1	I	0,33	Esparcimiento	330
			Viscosidad	14
2	I	0,33	Esparcimiento	330
			Viscosidad	14
3	I	0,27	Esparcimiento	330
			Viscosidad	13
4	I	0,20	Esparcimiento	345
			Viscosidad	13

*: en % en peso seco/peso de cemento

45

[0116] Se constata que la sustitución de grupos oxietileno en las cadenas laterales de los polímeros de tipo PCP a base de monómeros acrílicos por unos grupos oxipropileno con carácter hidrófobo, permite reducir la viscosidad de formulaciones de mortero.

5 **[0117]** En efecto, se constata que incluso una presencia reducida de grupos hidrófobos tiene un efecto notable en la reducción de la viscosidad. Así, el adyuvante según el ejemplo A que no contiene óxido de propileno muestra un valor de flujo más elevado que los ejemplos de 1 a 4 que contienen unos grupos hidrófobos, a saber unos enlaces óxido de propileno.

10 **[0118]** La presencia del 50% de grupos oxipropileno en el polímero según el ejemplo 3 permite reducir la dosificación permitiendo a la vez una reducción de la viscosidad.

[0119] El polímero según el ejemplo 4 permite juzgar el efecto de la disposición de los grupos hidrófobos en el polímero, puesto que consta de las cadenas laterales que tienen un 50% de unidades de oxipropileno y de las cadenas laterales constituidas solamente por unidades de oxietileno. Se constata igualmente un descenso perceptible de la viscosidad inicial. Parece por tanto que sea el contenido global en grupos.

Tabla 4: efectos de los polímeros metacrílicos sobre la viscosidad - CEM I SPLC (mortero II)

Ejemplo	Mortero	Dosificación*		Tiempo (min)
				5
B	II	0,52	Esparcimiento	310
			Viscosidad	57
5	II	0,52	Esparcimiento	310
			Viscosidad	53
6	II	0,52	Esparcimiento	335
			Viscosidad	33
7	II	0,17	Esparcimiento	310
			Viscosidad	40

20 **[0120]** Se constata que la sustitución de grupos oxietileno en las cadenas laterales de los polímeros de tipo PCP a base de monómeros metacrílicos por unos grupos oxipropileno con carácter hidrófobo, permite reducir la viscosidad de formulaciones de mortero.

25 **[0121]** Las figuras 1 y 2 muestran que el efecto reductor de viscosidad está unido a la cantidad de grupos hidrófobos introducidos en el amasado del aglomerante, tanto para los (co)polímeros acrílicos como para los (co)polímeros metacrílicos. En efecto, se constata que en el intervalo estudiado, el descenso de la viscosidad es proporcional al producto de la dosificación y del contenido en grupos hidrófobos del (co)polímero.

30 Tabla 5: efectos del grado de polimerización de la cadena principal

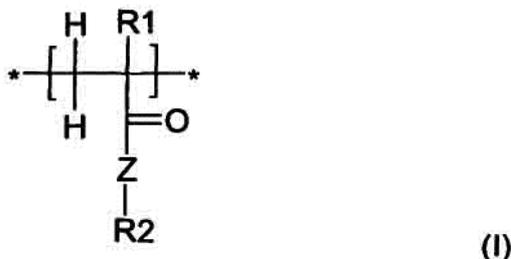
Ejemplo	Dosificación*	Esparcimiento a 5 minutos (mm)	Viscosidad a 5 minutos (s)
C	0,30	300	20
D	0,37	300	24
8	0,25	315	16
9	0,25	320	17
10	0,25	315	16

*: en % en peso seco/peso de cemento

[0122] Se constata que la disminución del grado de polimerización de la cadena principal del copolímero dispersante permite reducir la viscosidad de formulaciones de mortero. En los ejemplos 8, 9 y 10 relativos a un copolímero cuya cadena principal tiene un grado de polimerización de 35, la disminución de viscosidad obtenida es de aproximadamente el 20% con respecto a los ejemplos C y D para los cuales la cadena principal del copolímero tiene un grado de polimerización de 47. Adicionalmente, además de permitir la obtención de un esparcimiento a 5 minutos del mismo orden y una disminución de la viscosidad, el copolímero cuya cadena principal tiene un grado de polimerización de 35 se utiliza con una dosificación inferior de aproximadamente el 16% con respecto a la dosificación del copolímero cuya cadena principal tiene un grado de polimerización de 47.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un (co)polímero que consta de una cadena principal compuesta esencialmente de unidades (met)acrílicas que presentan un grado de polimerización de 15 a 45 y unas cadenas laterales de tipo polioxilalquiladas de una masa molar media comprendida de 500 a 5.000 g/mol que comprenden unas unidades hidrófobas distribuidas de manera estadística a título de adyuvante con el fin de reducir la viscosidad de composiciones a base de cemento hidráulico.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la cual la masa molar media en peso del (co)polímero es de 10.000 a 50.000 g/mol.
3. Utilización de (co)polímeros según la reivindicación 1 ó 2, en la cual las unidades hidrófobas son unos grupos oxipropileno y oxibutileno.
4. Utilización según la reivindicación 3, en la cual las unidades hidrófobas son unos grupos oxipropileno.
5. Utilización según una de las reivindicaciones de 1 a 4, en la cual el (co)polímero consta de las unidades (met)acrílicas de fórmula (I) siguiente:



20

en la cual:

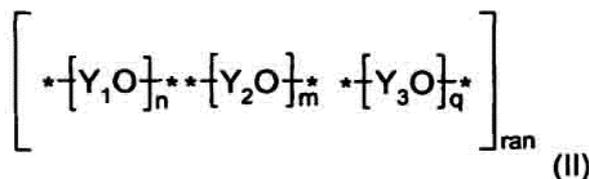
R¹ es hidrógeno o metilo;

25

Z es O ó NH; y

R² es H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo de 1 a 20 átomos de carbono o incluso un grupo -Q-R³ en el cual R³ es H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo de 1 a 20 átomos de carbono y Q es de fórmula (II):

30



en la cual:

35 - Y₁ representa un grupo alquileo de 2 átomos de carbono,

- Y₂ representa un grupo alquileo de 3 átomos de carbono;

- Y₃ representa un grupo alquileo de 4 átomos de carbono;

40

- n es un número entero comprendido de 1 a 100;

- m es un número entero comprendido de 0 a 150;

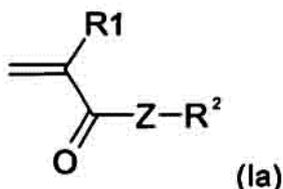
45 - q es un número entero comprendido de 0 a 150; y

- (n + m + q) es un número entero comprendido de 1 a 500,

sabiendo que el (co)polímero de fórmula (I) consta al menos de un grupo Q con m o q>0.

5

6. Utilización según la reivindicación 5, en la cual el (co)polímero se puede obtener por polimerización radicalaria de un monómero (met)acrílico de fórmula (Ia) siguiente:



10

en la cual los sustituyentes R¹, Z y R² tienen el mismo significado que en la fórmula (I) en la reivindicación 8.

7. Utilización según la reivindicación 5 ó 6, en la cual en las fórmulas (I) y (Ia), Z es un oxígeno.

15 8. Utilización según una de las reivindicaciones de 5 a 7, en la cual en las fórmulas (I) y (Ia), R² es un grupo -Q-R³ en el cual R³ es un grupo metilo o etilo.

9. Utilización según una de las reivindicaciones de 5 a 8, en la cual en la fórmula (II), R² es un grupo -Q-R³ en el cual n varía de 1 a 100 y m varía de 1 a 75 y q vale 0.

20

10. Utilización según una de las reivindicaciones de 1 a 9, en la cual la dosificación en (co)polímero se ajusta de manera que el índice de grupos hidrófobos en la composición de aglomerante hidráulico esté comprendido entre el 0,02 y el 0,5% máxicos con respecto al peso del aglomerante.

25 11. Utilización según una de las reivindicaciones 1, 3 y de 5 a 9, en la cual el (co)polímero se puede obtener por un procedimiento en el cual se hace reaccionar, en presencia de agua y de un catalizador, a una temperatura comprendida entre 120 y 250 °C:

- al menos un ácido policarboxílico obtenido por polimerización de al menos un ácido carboxílico no saturado; y

30

- al menos un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido policarboxílico,

siendo el catalizador una sal alcalina o alcalino-térrica de un ácido prótico fuerte.

35

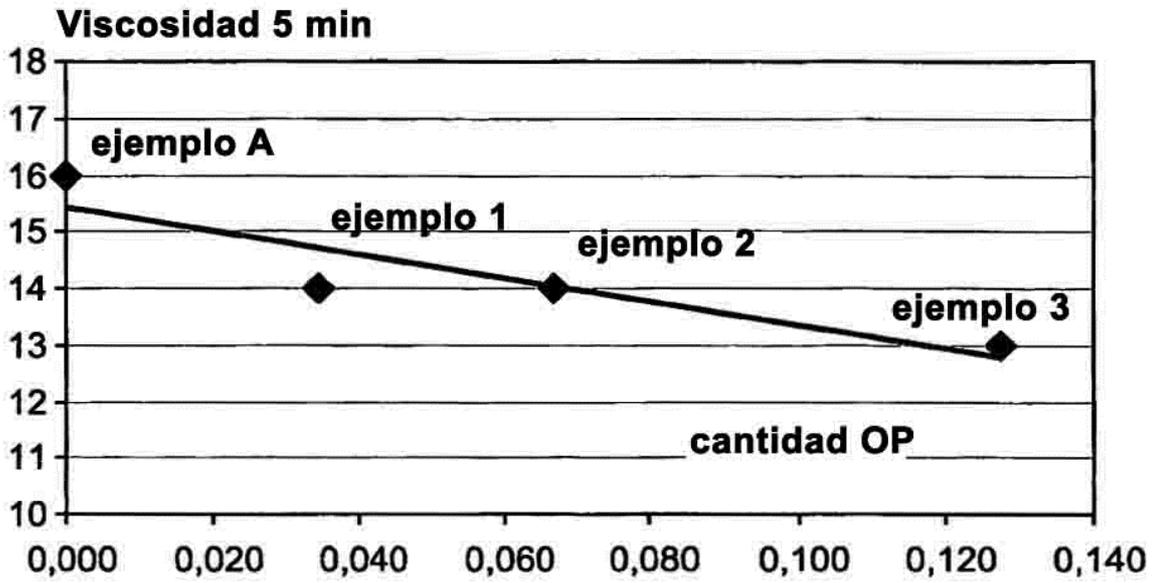


FIG.1

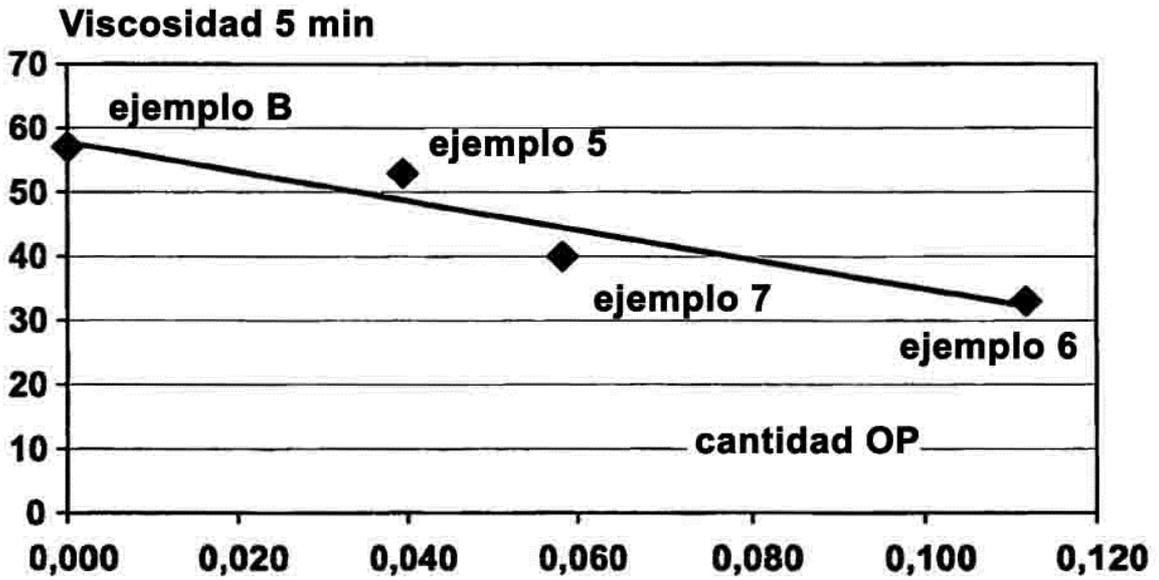


FIG.2