

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 649 570**

(51) Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01)
C08F 222/06 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/EP2011/073418**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084954**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11802925 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2655282**

(54) Título: **Polímero de ácido maleico, éter alílico y acetato de vinilo, su producción y empleo**

(30) Prioridad:

24.12.2010 EP 10196978

(73) Titular/es:

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

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

12.01.2018

(72) Inventor/es:

SULSER, UELI;
FRUNZ, LUKAS y
ZIMMERMANN, JÖRG

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 649 570 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímero de ácido maleico, éter alílico y acetato de vinilo, su producción y empleo

Campo técnico

La presente invención se refiere a aditivos para sistemas aglutinantes hidráulicos, en especial agentes dispersantes para composiciones de hormigón.

Estado la técnica

Los polímeros de ácido maleico o sus derivados y éteres alílicos se emplean ya desde hace tiempo en la tecnología de hormigón como licuadores debido a su reducción de agua. En el caso de adición de tales polímeros a composiciones de fraguado hidráulico, como cementos, se puede reducir la proporción de agua, lo que es ventajoso para la estabilidad del hormigón. Estos polímeros tienen una estructura de polímero en peine. En el estado de la técnica, éstos se emplean para la producción de polímeros en peine genéricos, esencialmente a temperaturas de más de 60°C, a modo de ejemplo en el documento US 6,388,038 B1.

Un problema especial en licuadores conocidos a base de polímeros en peine consiste en que la elaborabilidad de larga duración desciende rápidamente con el tiempo, de modo que las composiciones de fraguado hidráulico son apenas difícilmente elaborables tras un tiempo breve.

Descripción de la invención

Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición polímeros de ácido maleico o sus derivados y éteres alílicos, que no presentaran los inconvenientes descritos anteriormente. Se debían poner a disposición nuevos licuadores a base de ácido maleico o sus derivados para empleo en composiciones de fraguado hidráulico, que presentan propiedades especiales y ventajosas. Los polímeros debían mostrar una acción de licuado mejorada en composiciones de fraguado hidráulico. La invención toma como base en especial el problema de poner a disposición polímeros que posibiliten una buena elaborabilidad de larga duración a composiciones de fraguado hidráulico.

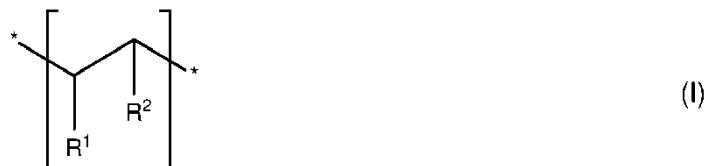
Soprendentemente, ahora se descubrió que los polímeros según la reivindicación 1, así como polímeros conforme a un procedimiento según la invención, solucionan esta tarea. En composiciones de fraguado hidráulico, tales polímeros conducen tanto a una mejora de la elaborabilidad de larga duración, como también a una mejora de la reducción de agua.

Otros aspectos de la invención son objeto de reivindicaciones ulteriores independientes. Son objeto de las reivindicaciones dependientes formas especialmente preferentes de realización de la invención.

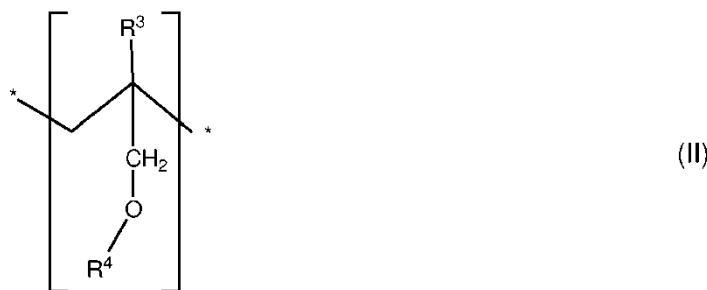
Vías para la realización de la invención

La presente invención se refiere a un polímero P que comprende:

a. $m\%$ en moles de al menos una unidad estructural A de la fórmula (I);



b. $n\%$ en moles de al menos una unidad estructural B de la fórmula (II);



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



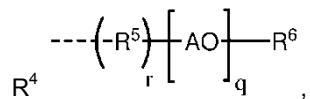
5

y en caso dado

d. p % en moles de al menos una unidad estructural ulterior D;

representando R¹ y R² en este caso, independientemente entre sí, en cada caso COOM o COOR⁴,

10 R³ H o CH₃,



R⁵ un grupo alqueno con 1 a 6 átomos de carbono,

R⁶ H, un grupo alquilo, preferentemente con 1 a 20 átomos de C, un grupo alquilarilo, preferentemente con 7 a 20 átomos de C;

15 representando el substituyente A, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alqueno, presentando el índice q un valor de 2 a 300, en especial de 2 a 50, y presentando el índice r un valor de 0 a 1;

significando M = catión, preferentemente H⁺, ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion metálico di- o trivalente, NH₄⁺ o un amonio orgánico, de modo especialmente preferente H⁺, Na⁺, Ca⁺⁺/2, Mg⁺⁺/2, NH₄⁺ o un amonio orgánico;

20 significando m, n, o, p números independientemente entre sí, significando la suma m+n+o+p = 100, y m>0, n>0, o>0 y p≥0; y ascendiendo

m = a 20 - 85, preferentemente a 30 - 60, de modo especialmente preferente a 45 - 55,

n = a 10 - 50, preferentemente a 20 - 35, de modo especialmente preferente a 25 - 30,

$o =$ a 5 - 50, preferentemente a 10 - 30, de modo especialmente preferente a 12.5 - 25,

$p =$ a 0 - 20, preferentemente a 0 - 10.

El concepto "polímero" en el presente documento comprende por una parte un colectivo de macromoléculas homogéneas desde el punto de vista químico, pero diferentes respecto a grado de polimerización, peso molecular y longitud de cadenas, que se obtuvo mediante una poli-reacción (polimerización). Por otra parte, el concepto comprende también derivados de tal colectivo de macromoléculas a partir de polirreacciones, es decir, compuestos que se obtuvieron mediante reacciones, como por ejemplo adiciones o substituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas, y que pueden ser homogéneas desde el punto de vista químico o no homogéneas desde el punto de vista químico.

- 5 10 Bajo el concepto "polímero en peine" en el presente documento se entiende un polímero en peine constituido por una cadena de polímero lineal (=cadena principal), a la que pueden estar unidas cadenas laterales a través de grupos éster o éter. En este caso, las cadenas laterales forman los "dientes" de un "peine" gráficamente.

Para el especialista es claro que, en el caso de COO^-M por una parte, se trata de un carboxilato, al que está unido el ion M, y por otra parte, en el caso de iones polivalentes M, la carga debe ser compensada mediante contraiones.

- 15 20 Las denominaciones en negrita, como **P**, **A**, **A'**, **B**, **B'**, **C**, **C'**, **D**, **D'** y similares en el presente documento sirven únicamente para la mejor comprensión en la lectura e identificación.

En el caso de la unidad estructural **D** se trata típicamente de unidades que se producen mediante polimerización de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica o sus derivados, en especial sus sales, anhídridos, ésteres o amidas.

- 25 30 Son ejemplos de unidades estructurales **D** unidades que se producen mediante polimerización de ácido mesacónico, ácido citrácónico, ácido glutáctónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido vinilbenzoico, ácido crotónico, o anhídridos de los ácidos citados anteriormente o derivados de los mismos, en especial sus sales, anhídridos, ésteres o amidas. Son preferentes ácidos monocarboxílicos o derivados de los mismos, en especial sus sales, anhídridos, ésteres o amidas.

- 25 35 Además puede ser ventajoso que el polímero **P** presente menos de un 5 % en moles de unidad estructural **D**, en especial que no presente unidad estructural **D**.

El polímero **P** presenta preferentemente un peso molecular medio M_n de 500-200'000 g/mol, preferentemente 5'000-70'000 g/mol, de modo especialmente preferente 15'000-50'000 g/mol.

Además es ventajoso que el polímero **P** presente una relación $m/(n+o+p)$ de 0.5 - 2.5, en especial 0.8 - 1.2.

- 30 35 Preferentemente, en el polímero **P**, la relación m/o asciende a 2.5 - 4. Una relación m/o de 2.5 - 4 es ventajosa en el sentido de que se obtienen resultados especialmente buenos para el aumento de la elaborabilidad de larga duración de composiciones de fraguado hidráulico.

Una relación m/o de 1.5 - 3 es ventajosa en el sentido de que se obtienen resultados especialmente buenos para el aumento de la masa de propagación inmediatamente tras adición en composiciones de fraguado hidráulico.

En una forma de realización preferente, el polímero **P** comprende:

- 35 40 30 - 60 % en moles, preferentemente 45 - 55 % en moles de la unidad estructural **A** de la fórmula (I);

20 - 35 % en moles, preferentemente 25 - 30 % en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (II);

10 - 30 % en moles, preferentemente 12.5 - 25 % en moles de la unidad estructural **C**;

referido respectivamente a la cantidad molar total de unidades estructurales de **A**, **B** y **C** en el polímero **P**.

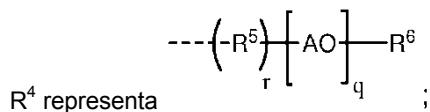
- 40 En una forma de realización especialmente preferente, el polímero **P** está constituido en más de un 95 % en peso, preferentemente en más de un 98 % en peso, constituido por unidades estructurales de **A**, **B** y **C** citados anteriormente con las relaciones de % en moles citadas anteriormente como preferentes. Por lo tanto, el polímero **P**

puede presentar, además de las unidades estructurales de **A**, **B** y **C**, otros substituyentes que proceden, a modo de ejemplo, de reguladores del peso molecular.

En otra forma de realización preferente, en el polímero **P**

R^1 y R^2 representan respectivamente COO^-M ;

5 R^3 representa H;



R^5 representa un grupo alquíleno con 1 a 6 átomos de C;

R^6 representa H, un grupo alquilo, preferentemente con 1 a 20 átomos de C, R^6 representa en especial CH_3 ;

10 el substituyente A representa, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alquíleno, el índice q representa un valor de 2 a 300, en especial de 2 a 50;

el índice r representa un valor de 0 a 1, en especial 0;

M = catión, preferentemente H^+ , ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion metálico di- o trivalente, NH_4^+ o un amonio orgánico, de modo especialmente preferente H^+ , Na^+ , $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+ o un amonio orgánico;

$m = 30 - 60$, preferentemente 45 - 65;

15 $n = 20 - 35$, preferentemente 25 - 30;

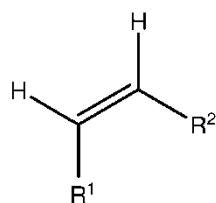
$o = 10 - 30$, preferentemente 12.5 - 25;

$p = 0 - 10$, preferentemente 0.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un polímero **P**, como se describió anteriormente.

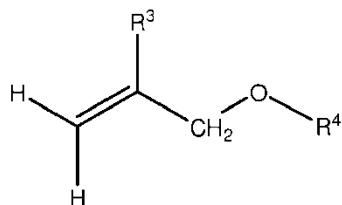
20 En una forma de realización preferente, en el caso del procedimiento para la producción de un polímero **P** se trata de un procedimiento para la producción de un polímero **P** que comprende el paso de la polimerización radicalaria de:

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

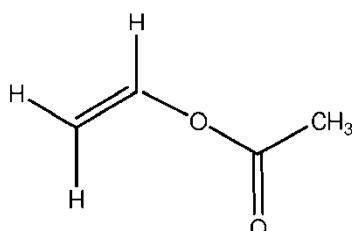


25

ii) n' % en moles de al menos un compuesto **B'** de la fórmula (V);



iii) o' % en moles de al menos un compuesto **C'** de la fórmula (VI);



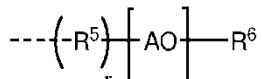
5

y en caso dado

iv) p' % en moles de al menos otro compuesto **D'**;

representando R^1 y R^2 en este caso, independientemente entre sí, en cada caso COO^-M o $COOR^4$

10 representando $R^3 H$ o CH_3



representando R^4 ,

R^5 un grupo alquíleno con 1 a 6 átomos de C,

R^6 H, un grupo alquilo, preferentemente con 1 a 20 átomos de C, un grupo alquilarilo, preferentemente con 7 a 20 átomos de C;

15 representando el substituyente A, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alquíleno, presentando el índice q un valor de 2 a 300, en especial de 2 a 50, y presentando el índice r un valor de 0 a 1;

20 significando M = catión, preferentemente H^+ , ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion metálico di- o trivalente, NH_4^+ o un amonio orgánico, de modo especialmente preferente H^+ , Na^+ , $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+ o un amonio orgánico; significando m' , n' , o' , p' números independientemente entre sí, significando la suma $m'+n'+o'+p'=100$, y $m'>0$, $n'>0$, $o'>0$ y $p'\geq 0$; y ascendiendo

$m' \approx$ a 20 - 85, preferentemente 30 - 60, de modo especialmente preferente 45 - 55,

$n' \approx$ a 10 - 50, preferentemente 20 - 35, de modo especialmente preferente 25 - 30,

$o' \approx$ a 5 - 50, preferentemente 10 - 30, de modo especialmente preferente 12.5 - 25,

$p' \approx$ a 0 - 20, preferentemente 0 - 10,

en presencia de un iniciador para polimerizaciones radicalarias a una temperatura de reacción de 10°C a 50°C, preferentemente de 15°C a 35°C.

5 Bajo el concepto "iniciador para polimerizaciones radicalarias" o "iniciador radicalario", en el presente documento se entiende un compuesto como se describe a modo de iniciador en CD Römpf Chemie Lexikon, 9^a edición, versión 1.0, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1995, que son apropiados para polimerizaciones radicalarias.

Además puede ser ventajoso que el procedimiento presente además iv) p' % en moles de al menos un compuesto **D'** ulterior.

En el caso de los compuestos **D'** se trata de compuestos que, mediante polimerización, conducen a unidades estructurales como las que se mencionaron anteriormente como unidades estructurales **D** preferentes.

10 No obstante, también puede ser ventajoso emplear menos de un 5 % en moles de otro compuesto **D'**, en especial no emplear ningún compuesto **D'**.

La relación $m'/(n'+o'+p')$ se sitúa preferentemente entre 0.5 y 2.5.

En una forma de realización preferente se emplean las siguientes cantidades de compuestos **A'**, **B'** y **C'**:

30 - 60 % en moles, preferentemente 45 - 55 % en moles de compuesto **A'** de la fórmula (IV);

15 20 - 35 % en moles, preferentemente 25 - 30 % en moles de compuesto **B'** de la fórmula (V);

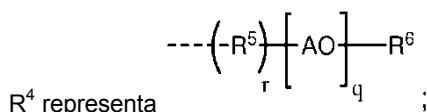
10 - 30 % en moles, preferentemente 12.5 - 25 % en moles de compuesto **C'** de la fórmula (VI);

referido respectivamente a la cantidad molar total de compuestos **A'**, **B'** y **C'** empleados en la producción.

En otra forma de realización preferente, en el procedimiento:

R^1 y R^2 representan respectivamente COO^-M ;

20 R^3 representa H;



R^5 representa un grupo alquíleno con 1 a 6 átomos de C;

R^6 representa H, un grupo alquilo, preferentemente con 1 a 20 átomos de C, R^6 representa en especial CH_3 ;

25 el substituyente A representa, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alquíleno, el índice q representa un valor de 2 a 300, en especial de 2 a 50;

el índice r representa un valor de 0 a 1, en especial 0;

30 M = catión, preferentemente H^+ , ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion metálico di- o trivalente, NH_4^+ o un amonio orgánico, de modo especialmente preferente H^+ , Na^+ , $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+ o un amonio orgánico;

$m' = 30 - 60$, preferentemente 45 - 65;

$n' = 20 - 35$, preferentemente 25 - 30;

$\sigma' = 10 - 30$, preferentemente 12.5 - 25;

$p' = 0 - 10$, preferentemente 0.

El polímero **P**, producido conforme al procedimiento según la invención, presenta un peso molecular medio M_n , como se describió anteriormente como preferente.

- 5 El procedimiento tiene lugar en presencia de un iniciador para polimerizaciones radicalarias a una temperatura de reacción de 10°C a 50°C, preferentemente de 15°C a 35°C. Por el contrario, tal temperatura de reacción es ventajosa, ya que, en este caso, no se produce deterioro oxidativo de los polímeros producidos, lo que influiría negativamente sobre la mejora de la elaborabilidad de alta duración de composiciones de fraguado hidráulico, que se puede obtener con ayuda de los polímeros. Además, tal temperatura de reacción beneficia el empleo de acetato de vinilo, ya que, de este modo, la puesta en práctica de la reacción, a pesar del bajo punto de ebullición de acetato de vinilo, no se tiene que realizar típicamente bajo presión. Además, tal baja temperatura de reacción en un disolvente acuoso conduce a que el acetato de vinilo, poco hidrosoluble, que se homopolimerizaría en una gran parte a temperaturas por encima de 50°C, reacciona sorprendentemente en una parte elevada con el compuesto **A'**, respectivamente el compuesto **B'**, respectivamente el compuesto **D'**.
- 10 15 En el caso del iniciador para polimerizaciones radicalarias se trata preferentemente de un iniciador basado en sistema redox o un iniciador basado en UV. Por el contrario, esto es ventajoso puesto que tales sistemas contribuyen eficientemente a la formación de radicales a temperaturas de 10°C a 50°C, preferentemente de 15°C a 35°C.
- 20 En el caso del iniciador para polimerizaciones radicalarias se trata preferentemente de un iniciador basado en sistema redox. De modo especialmente preferente, el iniciador basado en el sistema redox comprende un agente reductor y un generador de radicales, seleccionándose el agente reductor a partir del grupo constituido por hidroximetanosulfonato sódico (rongalita), sulfitos metálicos alcalinos, bisulfitos metálicos, ácido ascórbico o ceto-enoles, y siendo el generador de radicales preferentemente un compuesto peroxídico, a modo de ejemplo peróxido de hidrógeno o peróxido sódico.
- 25 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

El polímero **P** producido por medio del procedimiento de obtención descrito anteriormente, basado en polimerización radicalaria a una temperatura de reacción de 10°C a 50°C, presenta la ventaja de que, debido a una incorporación uniforme de compuesto **A'**, compuesto **B'**, compuesto **C'**, y en caso dado compuesto **D'**, se pueden obtener polímeros en peine con estructuras muy diferentes y ventajosas frente a polímeros en peine que se produjeron con procedimientos de obtención basados en polimerización radicalaria a una temperatura de reacción de más de 60°C. Sorprendentemente se determinó que, en el caso de empleo de polímeros **P**, que se produjeron mediante el

procedimiento según la invención, se obtienen propiedades especialmente ventajosas, mejorándose en especial la elaborabilidad de cementos de fraguado hidráulico, como composiciones de cemento, inmediatamente tras adición y/o a durante intervalos de tiempo más largos. Las diferentes propiedades se obtienen probablemente mediante diversas distribuciones de cadenas laterales en el polímero **P**.

5 Bajo el concepto "agente aglutinante de fraguado hidráulico", en el presente documento se entiende compuestos como los que se describen en CD Römpf Chemie Lexikon, 9^a edición, versión 1.0, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1995, que se endurecen en presencia de agua, también bajo exclusión de oxígeno, como por ejemplo agua.

10 Bajo el concepto "composición de fraguado hidráulico" se entiende composiciones que contienen agentes aglutinantes de fraguado hidráulico. Composiciones y agentes aglutinantes apropiados son conocidos por el especialista en el sector de química de construcción. En una forma preferente de realización de la invención, el agente aglutinante de fraguado hidráulico se selecciona a partir del grupo constituido por cemento y cal sometida a combustión.

15 Cementos habituales son, a modo de ejemplo, cementos Portland o cementos fundidos de alúmina, y sus respectivas mezclas con aditivos habituales. Como agente aglutinante de fraguado hidráulico es especialmente preferente cemento.

20 Las composiciones de fraguado hidráulico pueden contener aditivos habituales, como cenizas volantes, humo de sílice, escoria, arenas siderúrgicas y masilla de piedra caliza. Además son posibles áridos como arena, grava, piedras, harina de cuarzo, cretas, así como componentes habituales a modo de aditivos, como agentes de licuefacción, a modo de ejemplo lignosulfonatos, condensados de naftalina-formaldehído sulfonados, condensados de melamina-formaldehído sulfonados, o éteres de policarboxilato, aceleradores, inhibidores de corrosión, retardadores, reductores de contracción, antiespumantes o porógenos.

En otro aspecto, la invención se refiere a una composición de fraguado hidráulico que contiene al menos un polímero **P**, como se describe anteriormente a modo de polímeros **P**.

25 El polímero **P** se puede emplear como agente dispersante o como componente de un agente dispersante. Tal agente dispersante comprende al menos un polímero **P**. El agente dispersante puede contener otros componentes. Son ejemplos de otros componentes aditivos, como agentes de licuefacción, a modo de ejemplo lignosulfonatos, condensados de naftalina-formaldehído sulfonados, condensados de melamina-formaldehído sulfonados, o éteres de policarboxilato (PCE), aceleradores, retardadores, reductores de contracción, antiespumantes, porógenos o espumantes. En este caso, la proporción de polímero **P** asciende típicamente a un 5 hasta un 100 % en peso, en especial a un 10 hasta un 100 % en peso, referido al peso total de agente dispersante.

30 El polímero **P** se puede emplear en especial como agente de licuefacción, como reductor de agua, para la mejora de la elaborabilidad y/o para la mejora de la fluidez de las composiciones de fraguado hidráulico producidas de este modo.

35 Por lo tanto, otro aspecto de la invención se refiere al empleo de al menos un polímero **P**, como se describen anteriormente, para la mejora de la elaborabilidad de composiciones de fraguado hidráulico.

40 En el caso de empleo según la invención, las composiciones de fraguado hidráulico muestran una elaborabilidad prolongada. Esto significa que la composición, tras adición de agua y agente dispersante, que contiene el polímero **P**, sigue siendo elaborable durante un tiempo relativamente más largo en comparación con composiciones que no contienen el polímero **P**, o en comparación con composiciones que contienen otros aditivos reductores de agua, como por ejemplo agentes de licuefacción convencionales. La comparación se efectúa, por ejemplo, de modo que las composiciones sin polímero **P** o con agente de licuefacción convencional presentan inicialmente el mismo valor agua/cemento (valor w/z) en el caso de una medida de dilatación inicial comparable, que se ajusta a través de la cantidad de dosificación del agente de licuefacción comparativo. La medida de dilatación de cementos de fraguado hidráulico que contienen el polímero **P** no aumenta en lo esencial preferentemente tras un tiempo determinado, a modo de ejemplo tras 30 min o 60 min, o aumenta apenas, de modo que la modificación entre la medida de dilatación inicial y la medida de dilatación tras 30 minutos, preferentemente incluso tras 60 minutos, es lo más reducida posible.

45 En el caso de empleo según la invención se mejora en especial la elaborabilidad de larga duración. La elaborabilidad de larga duración es determinable a través de la medida de dilatación según la norma EN 1015-3. De modo preferente se mejora la elaborabilidad después de más de 30 min y/o después de más de 60 min, respectivamente

tras adición de agua. Preferentemente, también se mejora la elaborabilidad después de 30 min y/o después de 60 min, respectivamente tras adición de agua.

En una forma preferente de realización de la invención, la medida de dilatación de la composición de fraguado hidráulico, en especial de una composición de fraguado hidráulico que contiene cemento, medida según la norma

5 EN 1015-3, desciende en menos de un 10 %, preferentemente en menos de un 5 %, en especial no desciende después de 30 minutos (tras adición de agua).

En otra forma preferente de realización de la invención, la medida de dilatación de la composición de fraguado hidráulico, en especial de una composición de fraguado hidráulico que contiene cemento, medida según la norma EN 1015-3, desciende en menos de un 20 %, preferentemente en menos de un 10 %, de modo especialmente preferente en menos de un 6 % después de 60 minutos (tras adición de agua).

También es objeto de la invención un procedimiento para la producción de una composición de fraguado hidráulico con elaborabilidad prolongada, mezclándose un agente aglutinante de fraguado hidráulico, agua y un polímero **P**. En el caso del polímero **P** se trata de un polímero **P** como se describió anteriormente.

El polímero **P** se emplea preferentemente en una cantidad de un 0.01 a un 5 % en peso, en especial un 0.05 a un 2 % en peso, o un 0,1 a un 1 % en peso, referido al peso de agente aglutinante de fraguado hidráulico. El polímero **P** se puede añadir en forma previa o líquida por separado, o mezclado previamente como agente dispersante. El agente dispersante se emplea preferentemente en forma líquida, en especial como disolución acuosa.

El polímero **P** o el agente dispersante se pueden emplear también en estado de agregación sólido, a modo de ejemplo en forma de polvo, escamas, pellets, granulados o placas. Tales aditivos sólidos se pueden transportar y almacenar convenientemente. El polímero **P**, en estado de agregación sólido, puede ser un componente de una denominada mezcla anhidra, a modo de ejemplo de una composición de cemento, que es almacenable durante más tiempo y se envasa típicamente en sacos, se almacena en silos, y se emplea. Tal mezcla anhidra es empleable también tras un tiempo de almacenaje más largo, y presenta una buena susceptibilidad de esparcido.

El polímero **P** se puede añadir a una composición de fraguado hidráulico simultáneamente, o poco antes o poco después de la adición de agua. En este caso se ha mostrado especialmente apropiada la adición de polímero **P** en forma de una disolución o dispersión acuosa, en especial como agua de amasado, o como parte del agua de amasado. La producción de la disolución o dispersión acuosa se efectúa, a modo de ejemplo, mediante adición de agua en la producción del polímero **P** o mediante mezclado posterior con agua. Según tipo de polímero **P** se produce una dispersión o una disolución, siendo preferente una disolución uniforme.

30 Ejemplos

1. Producción de polímeros

Ejemplos según la invención **P-1-P-4**

A modo de ejemplo, el polímero según la invención **P-1** se produjo disponiéndose en un recipiente de reacción con agitador 250 g de agua, 69.6 g de ácido maleico (0.6 moles), 330 g de un alil-polietilenglicol (poliglicol A 1100, Clariant) con un peso molecular de 1100 g/mol (0.3 moles), 26 g de acetato de vinilo (0.3 moles), 1.5 g de una disolución acuosa al 10 % de Fe (II)-SO₄ 7H₂O y 2 g de hipofosfito sódico.

Después se añadieron gota a gota 10 g de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 35 % y 4 g de una disolución acuosa de rongalita al 5 % a una temperatura de 20°C a 35°C durante un tiempo de 70 min bajo agitación.

40 120 min después del comienzo de la adición gota a gota se obtuvo una disolución de polímero clara viscosa, que se neutralizó parcialmente a continuación con hidróxido sódico al 50 %. Los polímeros **P-2** a **P-4** se produjeron del mismo modo que el polímero **P-1** correspondientemente a las informaciones indicadas en la tabla 1.

Ejemplo comparativo **V-1**

En un recipiente de reacción con agitador se dispusieron 320 g de agua, 76.6 g de ácido maleico (0.66 moles) y 330 g de un alil-polietilenglicol (poliglicol A 1100, Clariant) con un peso molecular medio de 1100 g/mol (0.3 moles).

Después se añadieron gota a gota 19 g de persulfato amónico disueltos en 100 g de agua a una temperatura de 75°C a 80°C durante 4 horas bajo agitación.

240 min después del comienzo de la adición gota a gota se obtuvo una disolución de polímero clara viscosa, que se neutralizó parcialmente a continuación con hidróxido sódico al 50 %.

Polímero	% en moles	Mw (g/mol)	Recipiente (g)	Afluencia (g)	Tiempo de afluencia (min)
P-1	m = 25	aprox. 30'000	Agua 250, Fe(II) 1.5, regulador 2	H_2O_2 10, rongalita 4 /	70
	n = 50				
	o = 25				
P-2	m = 30	aprox. 30'000	Agua 250, Fe(II) 1, regulador 2	H_2O_2 10, rongalita 4	95
	n = 50				
	o = 20				
P-3	m = 36	aprox. 35'000	Agua 650, Fe(II) 4, regulador 4	H_2O_2 4 rongalita 13	210
	n = 50				
	o = 14				
P-4	m = 38	aprox. 25'000	Agua 250, Fe(II) 1, regulador 2	H_2O_2 12, rongalita 4.5	150
	n = 50				
	o = 12				
V-1	m = 33	aprox. 25'000	Agua 320	Persulfato amónico en agua, 119	240
	n = 67				
	o = -				

- 5 Tabla 1 Polímeros según la invención **P-1** bis **P-4**, o bien polímero comparativo **V-1**, contienen las unidades estructurales **A** de la fórmula (I) y las unidades estructurales **B** de la fórmula (II), respectivamente los polímeros **P-1** a **P-4** contienen adicionalmente la unidad estructural **C** de la fórmula (III), con $R^1 = \text{COOM}$, $R^2 = \text{COOM}$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{\text{ca.}25}-\text{CH}_3$, $\text{M} = \text{H}^+$, Na^+ ; % en moles significa % en moles de unidades estructurales aisladas m, n, o referidas a la cantidad molar total de unidades estructurales de **A**, **B** y **C** en el polímero final.
- 10 Fe (II) representa una disolución acuosa al 10 % de $\text{Fe}(\text{II})\text{-SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, regulador (de peso molecular) representa hipofosfito sódico, H_2O_2 representa una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 35 %, y rongalita representa una disolución acuosa de rongalita al 5 %.

2. Ensayos de cemento

Se sometió a ensayo la eficacia de los polímeros según la invención en cemento. A 100 g de cemento (Schweizer CEM I 42.5) se añadieron en el intervalo de 30 segundos 29.5 g agua de amasado, en la que estaban disueltos 0.5 g de una disolución acuosa al 30 % de un polímero según la invención **P-1, P-2, P-3 o P-4** o el polímero comparativo **V-1**, y se mezcló 2 minutos en un mezclador de caída. El tiempo de mezclado total en húmedo era 2 minutos. El valor agua/cemento (valor w/z) ascendía a 0.3

5

La medida de dilatación de las composiciones **ZZ-P-1, ZZ-P-2, ZZ-P-3, ZZ-P-4** und **ZZ-V-1** producidas de este modo se determinaron según la norma EN 1015-3.

Nº	Aditivo	ABM (cm) después de 30 sec
ZZ-P-1	P-1	76
ZZ-P-2	P-2	90
ZZ-P-3	P-3	80
ZZ-P-4	P-4	74
ZZ-V-1	V-1	63

Tabla 2: medida de dilatación (ABM) en cm después de 30 segundos (sec)

10 Los resultados en la tabla 2 muestran que las composiciones de cemento con los polímeros según la invención **P-1 - P-4** presentan excelentes propiedades de licuefacción en comparación con la composición de cemento con el polímero convencional **V-1**, lo que se refleja en los valores de la medida de dilatación después de 30 segundos. Se obtienen resultados especialmente buenos con los polímeros **P-2** y **P-3**. Es decir, se obtienen resultados especialmente buenos para la licuefacción inmediatamente tras adición en composiciones de cemento si el polímero presenta una relación *m/o* de 1.5 - 3.

15

3. Ensayos de mortero

Se analizó en mortero la eficacia de los polímeros según la invención.

Composición de la mezcla de mortero (MM): (grano máximo 8mm)	Cantidad
Cemento (Schweizer CEM I 42.5)	750 g
Masilla de piedra caliza	141 g
Arena 0-1 mm	738 g
Arena 1-4 mm	1107 g
Arena 4-8 mm	1154 g

20 Se mezclaron en seco las arenas, la masilla y el cemento 1 minuto en un mezclador Hobart. En el intervalo de 30 segundos se añadió el agua de amasado, en la que estaban disueltos 2.25 g de polímero según la invención **P-3, P-**

4 o un polímero comparativo **V-1**, y se mezcló aún 2.5 minutos más. El tiempo de mezclado total en húmedo era 3 minutos. El valor agua/cemento (valor w/z) ascendía a 0.41.

La medida de dilatación de mortero se determinó según la norma EN 1015-3.

Nº	Aditivo	ABM (cm)		
		0 min	30 min	60 min
MZ-P-3	P-3	215	216	202
MZ-P-4	P-4	199	222	190
MZ-V-1	V-1	172	165	153

Tabla 3: medida de dilatación (ABM) en cm después de 0,30 y 60 minutos (min)

- 5 Los resultados en la tabla 3 muestran que los polímeros según la invención presentan excelentes propiedades de licuefacción en comparación con el polímero convencional **V-1**. Éstos presentan sobre todo los valores de medida de dilatación inmediatamente tras adición del polímero, cuando los polímeros según la invención provocan una acción de licuefacción sensiblemente mejor que el polímero comparativo, así como después de 30 y 60 minutos, cuando la medida de dilatación con los polímeros **P-3** y **P-4** se mantiene relativamente constante 60 minutos y desciende como máximo un 6 % frente a la medida de dilatación inicial después de 0 minutos.
- 10

REIVINDICACIONES

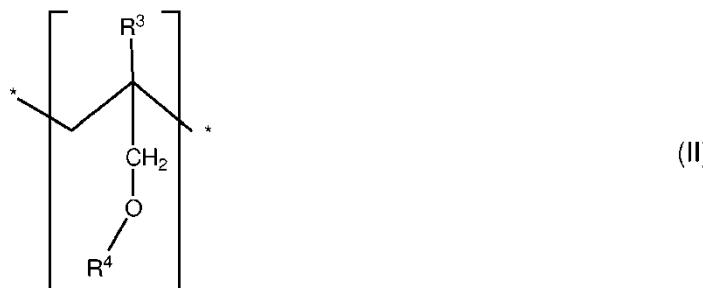
1.- Polímero P que comprende:

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



5

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



c. $o\%$ en moles de al menos una unidad estructural **C** de la fórmula (III);

10

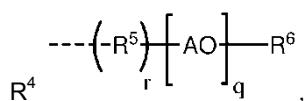


y en caso dado

d. $p\%$ en moles de al menos una unidad estructural ulterior **D**;

15 representando R^1 y R^2 en este caso, independientemente entre sí, en cada caso $COOM$ o $COOR^4$,

$R^3 H$ o CH_3 ,



R^5 un grupo alquíleno con 1 a 6 átomos de carbono,

20 $R^6 H$, un grupo alquilo, preferentemente con 1 a 20 átomos de C, un grupo alquilarilo, preferentemente con 7 a 20 átomos de C;

representando el substituyente A, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alquíleno, presentando el índice q un valor de 2 a 300, y presentando el índice r un valor de 0 a 1;

significando M = catión, preferentemente H^+ , ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion metálico di- o trivalente, NH_4^+ o un amonio orgánico, de modo especialmente preferente H^+ , Na^+ , $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+ o un amonio orgánico;

5 significando m , n , o , p números independientemente entre sí, significando la suma $m+n+o+p = 100$, y $m>0$, $n>0$, $o>0$ y $p\geq 0$; y ascendiendo

$$m = a \text{ 20 - 85},$$

$$n = a \text{ 10 - 50},$$

$$10 \quad o = a \text{ 5 - 50},$$

$$p = a \text{ 0 - 20},$$

presentando el polímero P una relación m/o de 2.5-4.

2.- Polímero P según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero P presenta un peso molecular medio M_n de 15'000-50'000 g/mol

15 3.- Polímero P según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el polímero P presenta una relación $m/(n+o+p)$ de 0.5 - 2.5.

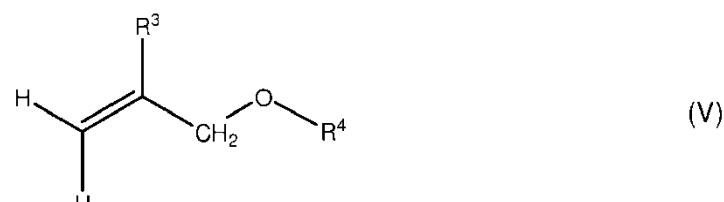
4.- Procedimiento para la producción de un polímero P según una de las reivindicaciones 1 – 3.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, que comprende el paso de polimerización radicalaria de:

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

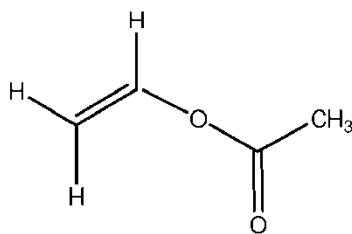


ii) n' % en moles de al menos un compuesto B' de la fórmula (V);



25

iii) o' % en moles de al menos un compuesto C' de la fórmula (VI);

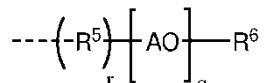


y en caso dado

- 5 iv) p' % en moles de al menos otro compuesto D';

representando R^1 y R^2 en este caso, independientemente entre sí, en cada caso COO^-M o $COOR^4$

representando R^3 H o CH_3



representando R^4 ,

R^5 un grupo alquíleno con 1 a 6 átomos de C,

- 10 R^6 H, un grupo alquilo, preferentemente con 1 a 20 átomos de C, un grupo alquilarilo, preferentemente con 7 a 20 átomos de C;

representando el substituyente A, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alquíleno, presentando el índice q un valor de 2 a 300, y presentando el índice r un valor de 0 a 1;

- 15 significando M = catión, preferentemente H^+ , ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion metálico di- o trivalente, NH_4^+ o un amonio orgánico, de modo especialmente preferente H^+ , Na^+ , $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+ o un amonio orgánico; significando $m'+n'+o'+p'$ números independientemente entre sí, significando la suma $m'+n'+o'+p' = 100$, y $m' > 0$, $n' > 0$, $o' > 0$ y $p' \geq 0$; y

$m' = 20 - 85$,

$n' = 10 - 50$,

- 20 $o' = 5 - 50$,

$p' = 0 - 20$,

presentándose una relación de m'/o' de 2.5 – 4;

en presencia de un iniciador para polimerizaciones radicalarias a una temperatura de reacción de 10°C a 50°C, preferentemente de 15°C a 35°C.

- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que, en el caso del iniciador para polimerizaciones radicalarias, se trata de un iniciador basado en sistema redox.

- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el iniciador basado en sistema redox comprende un agente reductor y un generador de radicales, seleccionándose el agente reductor a partir del grupo constituido por hidroximetanosulfonato sódico (rongalita), sulfitos metálicos alcalinos, bisulfitos metálicos, ácido ascórbico y cetoenoles, y siendo el generador de radicales un compuesto peroxídico.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 – 7, caracterizado por que la relación $m''/(n'+o'+p')$ se sitúa entre 0.5 y 2.5.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 – 8, caracterizado por que la polimerización radicalaria se lleva a cabo a un pH de 2 – 4.

5 10.- Empleo de al menos un polímero **P** según una de las reivindicaciones 1 – 3 para la mejora de la elaborabilidad de composiciones de fraguado hidráulico.

11.- Empleo según la reivindicación 10, caracterizado por que la medida de dilatación de la composición de fraguado hidráulico, medida según la norma EN 1015-3, desciende en menos de un 10 % después de 30 minutos.

10 12.- Composición de fraguado hidráulico que contiene al menos un polímero **P** según una de las reivindicaciones 1 – 3.

13.- Procedimiento para la producción de una composición de fraguado hidráulico con elaborabilidad prolongada, mezclándose un agente aglutinante de fraguado hidráulico, agua, y un polímero **P** según una de las reivindicaciones 1 – 3.