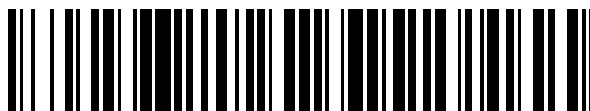


19



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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.01.2018

73 Titular/es:

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

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

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

Estado la técnica

10 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.

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

Descripción de la invención

20 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.

25 Sorprendentemente, 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.

30 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);



35 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);



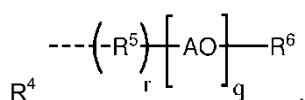
5

y en caso dado

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

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

10 R^3 H o CH_3 ,



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

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 sustituyente A, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alquileo, 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, NH_4^+ o un amonio orgánico, de modo especialmente preferente H^+ , Na^+ , $\text{Ca}^{++/2}$, $\text{Mg}^{++/2}$, NH_4^+ 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 $p\geq 0$; 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.

5 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 sustituciones, 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.

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 $\text{COO}^- \text{M}$ 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 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.

20 Son ejemplos de unidades estructurales **D** unidades que se producen mediante polimerización de ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutactónico, 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 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 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 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**.

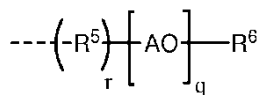
40 En una forma de realización especialmente preferente, el polímero **P** está constituido en más de un 95 % en peso, preferentemente en más de un 98 % en peso, constituido por unidades estructurales de **A**, **B** y **C** citados anteriormente con las relaciones de % en moles citadas anteriormente 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^4 representa ;

R^5 representa un grupo alquileo 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-alquileo, 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;

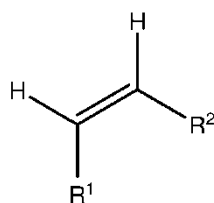
$o = 10 - 30$, preferentemente 12.5 - 25;

$p = 0 - 10$, preferentemente 0.

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

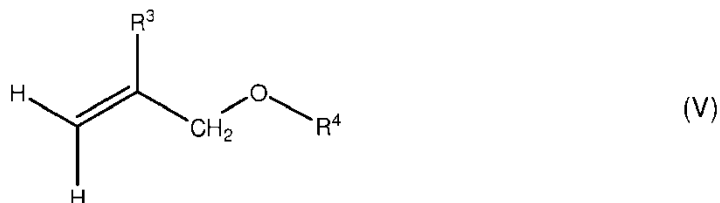
20 En una forma de realización preferente, en el caso del procedimiento para la producción de un polímero **P** se trata de un procedimiento para la producción de un polímero **P** que comprende el paso de la polimerización radicalaria de:

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

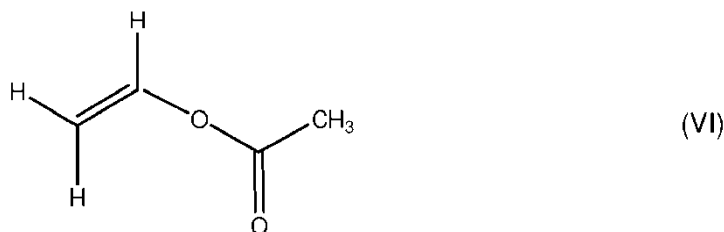


25

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



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



5

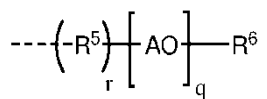
y en caso dado

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 alquileo 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 sustituyente A, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alquileo, 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, NH_4^+ o un amonio orgánico, de modo especialmente preferente H^+ , Na^+ , $\text{Ca}^{++}/2$, $\text{Mg}^{++}/2$, NH_4^+ o un amonio orgánico; significando m' , n' , σ' , p' números independientemente entre sí, significando la suma $m'+n'+\sigma'+p' = 100$, y $m' > 0$, $n' > 0$, $\sigma' > 0$ y $p' \geq 0$; y ascendiendo

20

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

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

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

$p' =$ 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 Römpp Chemie Lexikon, 9ª 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);

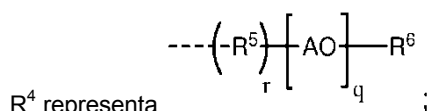
10 - 30 % en moles, preferentemente 12.5 - 25 % en moles de compuesto **C'** de la fórmula (VI);

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 alquileo 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 sustituyente A representa, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alquileo, 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^+ , $\text{Ca}^{++}/2$, $\text{Mg}^{++}/2$, NH_4^+ o un amonio orgánico;

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

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

$\alpha' = 10 - 30$, 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 El iniciador se emplea preferentemente en relación de un 0.05 a un 20 % en peso, preferentemente un 0.01 a un 10 % en peso, de modo especialmente preferente en relación de un 0.1 a un 2 % en peso, referido al peso total de la suma de compuestos **A'**, **B'**, **C'**, y en caso dado **D'**.

Si la reacción tiene lugar en un disolvente acuoso, en especial en agua, se emplean preferentemente iniciadores que son convenientemente solubles en agua.

- 30 El iniciador se puede añadir a la reacción de diversas maneras en el transcurso de la polimerización radicalaria. Éste se puede añadir tanto por completo al recipiente de reacción, como también según medida de su consumo en el transcurso de la polimerización, de manera continua o escalonada. El iniciador se añade preferentemente a la mezcla de polimerización de manera continua durante el transcurso de la polimerización radicalaria.

- 35 La polimerización radicalaria se lleva a cabo preferentemente a un pH de 2 – 4. Por el contrario, ésto es ventajoso puesto que, de este modo, se impide sensiblemente una disociación hidrolítica de compuesto **B'**.

Además es ventajoso que la polimerización radicalaria se realice en emulsión, en masa o en disolución, preferentemente en disolución, de modo especialmente preferente en disolución acuosa, del modo más preferente en agua. Las disoluciones acuosas son ventajosas para un empleo posterior para la prolongación de la elaborabilidad de composiciones de fraguado hidráulico, si se deben emplear como producto líquido.

- 40 Además puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción de polimerización de modo que el compuesto **C'** se alimente continuamente a la reacción durante el tiempo de reacción de polimerización.

- 45 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 Römpp Chemie Lexikon, 9ª 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.

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.

50 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.

5 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 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).

10 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.

15 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.

20 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.

25 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**

35 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 ₂ O ₂ 10, rongalita 4 /	70
	n = 50				
	o = 25				
P-2	m = 30	aprox. 30'000	Agua 250, Fe(II) 1, regulador 2	H ₂ O ₂ 10, rongalita 4	95
	n = 50				
	o = 20				
P-3	m = 36	aprox. 35'000	Agua 650, Fe(II) 4, regulador 4	H ₂ O ₂ 4 rongalita 13	210
	n = 50				
	o = 14				
P-4	m = 38	aprox. 25'000	Agua 250, Fe(II) 1, regulador 2	H ₂ O 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 R¹= COOM, R²= COOM, R³= H, R⁴= - (CH₂-CH₂O)_{ca.25}-CH₃, M= 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 Fe (II)-SO₄ 7H₂O, regulador (de peso molecular) representa hipofosfito sódico, H₂O₂ 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

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)

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.

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

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
- 10 desciende como máximo un 6 % frente a la medida de dilatación inicial después de 0 minutos.

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);



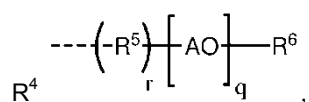
10

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 COO^*M o COOR^4 ,

R^3 H o CH_3 ,



R^5 un grupo alquileo 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 sustituyente A, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alkileno, 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;

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

$$m = a \ 20 - 85,$$

$$n = a \ 10 - 50,$$

$$o = a \ 5 - 50,$$

$$p = a \ 0 - 20,$$

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

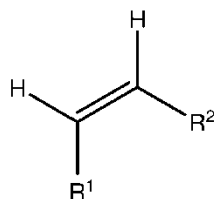
2.- Polímero **P** según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero **P** presenta un peso molecular medio M_n de 15'000-50'000 g/mol

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.

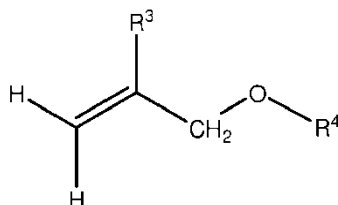
5.- Procedimiento según la reivindicación 3, que comprende el paso de polimerización radicalaria de:

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



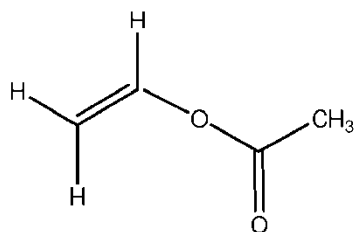
(IV)

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



(V)

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



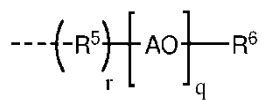
(VI)

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 alquileo 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 sustituyente A, independientemente entre sí, un grupo C2- a C4-alquileo, 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^+ , $\text{Ca}^{++}/2$, $\text{Mg}^{++}/2$, 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.

30

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.