

**COPOLÍMEROS EN BLOQUE COMO DISPERSANTES PARA AGLUTINANTES
ACTIVADOS CON ÁLCALIS**

Campo técnico

5

La invención se refiere a uso de un copolímero en bloque como dispersante en una composición aglutinante que comprende un agente de activación alcalina. La invención se refiere además a una composición aglutinante y también a un método para reproducirla. Un aspecto adicional de la invención se refiere a un artículo con forma que se puede obtener a partir de una composición de aglutinante.

Técnica previa

15

Debido al proceso de producción, el cemento genera una emisión masiva de CO₂. Para reducir estas emisiones, las composiciones aglutinantes cada vez más remplazan un poco del cemento con aditivos de cemento puzolánico y/o hidráulicos latentes tales como ceniza volante, escoria o humo de sílice, por ejemplo, que se obtienen como subproductos en operaciones industriales y que por lo tanto son factores positivos en la cuenta de CO₂. Un problema que surge del uso de tales aditivos es que el fraguado de estos aditivos toma mucho más

tiempo que el fraguado del cemento hidráulico, lo que tiene desventajas en las resistencias altas tempranas. Para resolver este problema, es posible que los aditivos puzolánicos e hidráulicos patentes se puedan activar con la
5 adición de un agente de activación adecuado, mediante agentes de activación alcalina, por ejemplo.

Para mejorar la capacidad de trabajar con composiciones de aglutinantes minerales a la vez que se reduce la relación
10 agua/aglutinante, se acostumbra, además, usar los materiales llamados dispersantes, como plastificantes, que alteran no solamente la consistencia de la composición aglutinante durante el trabajo sino también las propiedades en el estado totalmente curado de manera ventajosa. Los polímeros tipo
15 peine con base en policarboxilato son ejemplos de dispersantes particularmente eficaces conocidos. Dichos polímeros tipo peine poseen una estructura polimérica con cadenas laterales unidas a ella. Se describen polímeros de este tipo por ejemplo en EP 1 138 697 A1 (Sika AG).

20

También conocidas como mezclas de concreto son las mezclas de copolímeros del tipo al que se refiere en, por ejemplo, EP 1 110 981 A2 (Kao). Las mezclas de copolímeros se preparan haciendo reaccionar monómeros etilénicamente insaturados en

una reacción de polimerización de radicales libres, con la relación molar de dos monómeros que se cambian al menos una vez durante el proceso de polimerización.

- 5 Como ha surgido, sin embargo, los polímeros tipo peine a base de policarboxilato son, en general, extremadamente sensibles a las condiciones básicas resaltadas. Como consecuencia, tales dispersantes pierden su efecto poco después de un período de tiempo corto junto con los agentes de activación
- 10 alcalina.

Por lo tanto, existe la necesidad de dispersantes eficaces que se puedan usar incluso en composiciones de aglutinantes activados con álcalis.

15

Compendio de la invención

- Un objetivo de la invención es, por lo tanto, proporcionar un dispersante mejorado con el qué se superen las desventajas
- 20 anteriores. El dispersante debe poder usarse en particular en composiciones de aglutinantes activados con álcalis y a la vez deben permanecer activos el mayor tiempo posible, permitiendo la plastificación eficaz y una capacidad alta de trabajo de la composición.

Sorprendentemente, se ha observado que este objetivo se puede lograr a través del uso de un copolímero en bloque **P** como se reivindica en la reivindicación 1. Una característica particular del copolímero en bloque **P** es que comprende al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, donde el primer bloque **A** tiene una unidad monomérica **M1** de la fórmula I (tal como se define más adelante) y el segundo bloque **B** incluye una unidad monomérica **M2** de la fórmula II (tal como se define más adelante), en el que cualquier parte de las unidades monoméricas **M2** presentes en el primer bloque **A** es menos que el 25 % molar, más particularmente, menor que 10 % molar o tal cantidad, con base en todas las unidades monoméricas **M1** en el primer bloque **A**, y en el que cualquier fracción de las unidades monoméricas **M1** presente en el segundo bloque **B** es menos que el 25 % molar, más particularmente, menor que 10 % molar o tal cantidad, con base en todas las unidades monoméricas **M2** en el segundo bloque **B**.

20

Como ha surgido, los copolímeros en bloque **P** usados de acuerdo con la invención son sorprendentemente insensibles a las condiciones alcalinas, del tipo que prevalece, por ejemplo, en composiciones de aglutinantes activados con

álcalis con aglutinantes puzolánicos y/o hidráulicos latentes y por lo tanto permiten una capacidad de trabajo muy buena y un nivel alto de reducción de agua, en comparación con el uso de dispersantes conocidos, particularmente en comparación con
5 polímeros tipo peine que tienen una distribución aleatoria de los monómeros.

Esto es evidente en particular en que la diferencia en la fluidez de las composiciones de aglutinantes templados que
10 comprenden polímeros tipo peine, con o sin agentes de activación alcalina, es relativamente pequeña.

Por consiguiente, los copolímeros en bloque de la invención permanecen activos en un período de tiempo relativamente
15 largo como los dispersantes o plastificantes, incluso en composiciones de aglutinantes activados con álcalis, y permiten una combinación con capacidad de trabajo alta y relación de agua y cemento baja.

20 Los copolímeros en bloque de la invención por lo tanto se pueden usar de manera ventajosa especialmente para plastificar, para reducir la demanda de agua y/o para mejorar la capacidad de trabajo de las composiciones de aglutinantes de minerales que comprenden agentes de activación alcalina.

Aspectos adicionales de la invención son objeto de reivindicaciones independientes adicionales. En particular, se prefieren las modalidades de la invención objeto de las

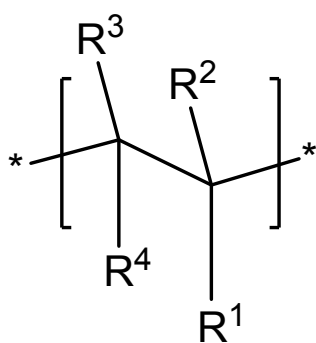
5 reivindicaciones dependientes.

Determinadas modalidades de la invención

Un primer aspecto de la presente invención se refiere al uso

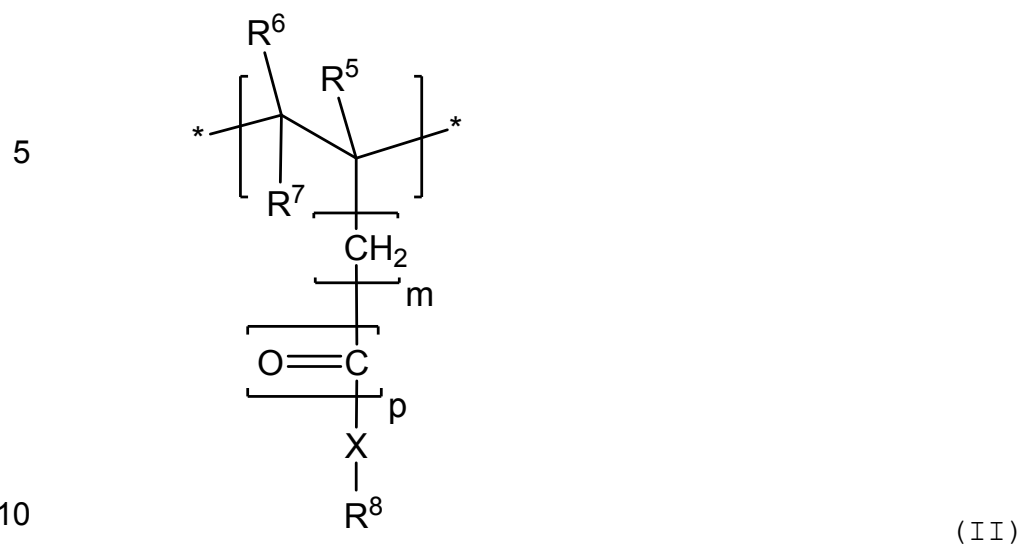
10 de un copolímero en bloque **P** como dispersante en una composición de aglutinante que comprende al menos un aglutinante mineral y un agente de activación alcalina, donde el copolímero en bloque **P** comprende al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, el primer bloque **A** tiene

15 una unidad monomérica **M1** de la fórmula I,



(I)

y el segundo bloque **B** incluye una unidad monomérica **M2** de
fórmula II



donde

15 R^1 , en cada caso independientemente de cualquier otro, es
 COOM , $-\text{SO}_2-\text{OM}$, $-\text{O}-\text{PO}(\text{OM})_2$ y/o $-\text{PO}(\text{OM})_2$,

R^2 , R^3 , R^5 y R^6 , en cada caso independientemente, son H o
un grupo alquilo que tiene 1 a 5 átomos de carbono,

20

R^4 y R^7 , en cada caso independientemente, son H, COOM o un
grupo alquilo que tiene 1 a 5 átomos de carbono,

o donde R^1 forma con R^4 un anillo para hacer $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$,

M, independientemente de cualquier otro, es H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal divalente o trivalente, un ion amonio o un grupo amonio orgánico;

m es 0, 1 o 2,

p es 0 o 1,

10

X, en cada caso de forma independiente, es -O- o -NH-,

R^8 es un grupo de la fórmula $-[AO]_n-R^a$,

15

donde A es alquileo C_2-C_4 , R^a es H, un grupo alquilo C_1-C_{20} , grupo ciclohexilo o grupo alquilarilo,

y n es 2 - 250, más particularmente 10 - 200;

20

y donde cualquier fracción de las unidades monoméricas **M2** presentes en el primer bloque **A** es menor que 25 % molar, más particularmente, menor que 10 % molar o tal cantidad, con base en todas las unidades monoméricas **M1** en el primer bloque **A** y donde cualquier fracción de las

unidades monoméricas **M1** presentes en el segundo bloque **B** es menor que 25 % molar, más particularmente, menor que 10 % molar o tal cantidad, con base en todas las unidades monoméricas **M2** en el segundo bloque **B**.

5

En el copolímero en bloque **P** puede haber múltiples unidades monoméricas diferentes **M1** de fórmula I y/o múltiples unidades monoméricas diferentes **M2** de fórmula II.

10 Las unidades monoméricas **M1** y cualesquiera otras unidades monoméricas en el primer bloque **A** se encuentran presentes, en particular, en una distribución estadística o aleatoria. De manera similar, las unidades monoméricas **M2** y cualesquiera otras unidades monoméricas en el segundo bloque **B** se
15 encuentran presentes, en particular, en una distribución estadística o aleatoria.

En otras palabras, el al menos un bloque **A** y/o el al menos un bloque **B** preferentemente toman la forma de un polímero
20 parcial con distribución monomérica aleatoria.

El al menos un primer bloque **A** comprende, de manera ventajosa, 5 - 70, más particularmente, 7 - 40, preferentemente, 10 - 25, unidades monoméricas **M1** y/o el al

menos un segundo bloque **B** comprende 5 - 70, más particularmente, 7 - 50, preferentemente, 20 - 40, unidades monoméricas **M2**.

- 5 De acuerdo con otra modalidad preferida, el primer bloque **A** comprende 25 - 35 unidades monoméricas **M1** y/o el al menos un segundo bloque **B** comprende 20 - 40 unidades monoméricas **M2**.

El copolímero en bloque **P** en su totalidad tiene un peso molecular promedio en peso M_w , en particular, en el intervalo de 10 000 - 150 000 g/mol, favorablemente, de 12 000 - 80 000, especialmente 12 000 - 50 000 g/mol. En el presente contexto, se determinan los pesos moleculares, tales como el peso molecular promedio en peso M_w , mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) con polietilenglicol (PEG) como estándar. Esta técnica es conocida por los expertos en la técnica.

En particular, es posible analizar y determinar la estructura de los copolímeros en bloque mediante la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (espectroscopía de NMR). A través de la espectroscopía de NMR de ^1H y ^{13}C es posible en particular y de manera convencional determinar la secuencia de las unidades monoméricas en el copolímero en bloque sobre

la base de los efectos en grupos cercanos en el copolímero en bloque y por medio de evaluaciones estadísticas.

Preferentemente, cualquier fracción de las unidades monoméricas **M2** presente en el primer bloque **A** es menor que 15 % molar, más particularmente, menor que 10 % molar, especialmente, menor que 5 % molar o menor que 1 % molar, con base en todas las unidades monoméricas **M1** en el primer bloque **A**. Además, cualquier fracción de las unidades monoméricas **M1** presente en el segundo bloque **B** es menor que 15 % molar, más particularmente, menor que 10 % molar, especialmente, menor que 5 % molar o menor que 1 % molar, con base en todas las unidades monoméricas **M2** en el segundo bloque **B**. De forma favorable, ambas condiciones se cumplen al unísono.

15

De forma especialmente favorable, por ejemplo, cualquier fracción de las unidades monoméricas **M2** presentes en el primer bloque **A** es menor que 15 % molar (con base en todas las unidades monoméricas **M1** en el primer bloque **A**) y en la que cualquier fracción de las unidades monoméricas **M1** presentes en el segundo bloque **B** es menor que 10 % molar (con base en todas las unidades monoméricas **M2** en el segundo bloque **B**).

20

Por consiguiente, de forma considerable, las unidades monoméricas **M1** y **M2** se encuentran físicamente distanciadas, lo que beneficia el efecto de dispersión del copolímero en bloque y resulta beneficioso respecto al problema de demora.

5

Con base en todas las unidades monoméricas en el primer bloque **A**, el primer bloque **A** consiste, en particular y en cierta medida, en al menos 20 % molar, más particularmente, al menos 50 % molar, especialmente, al menos 75 % molar o al
10 menos 90 % molar de las unidades monoméricas **M1** de fórmula I.

Con base en todas las unidades monoméricas en el segundo bloque **B**, el segundo bloque **B** consiste, de forma favorable y en cierta medida, en al menos 20 % molar, más particularmente, al menos 50 % molar, especialmente, al menos
15 75 % molar o al menos 90 % molar de las unidades monoméricas **M2** de fórmula II.

En el copolímero en bloque **P**, la relación molar de unidades monoméricas **M1** a unidades monoméricas **M2** se encuentra en particular en el intervalo de 0.5 - 6, más particularmente,
20 de 0.7 - 4, preferentemente, de 0.9 - 3.8, más preferentemente, de 1.0 - 3.7 o 2 - 3.5. Como resultado, se logra un efecto de dispersión óptimo en las composiciones aglutinantes minerales.

Particularmente en el caso de una relación molar de las unidades monoméricas **M1** a las unidades monoméricas **M2** en el intervalo de 1.5 - 6, preferentemente, de 1.8 - 5 o 2 - 3.5, el efecto de dispersión logrado en las composiciones aglutinantes minerales es bueno y, al mismo tiempo, es particularmente prolongado.

Sin embargo, en el caso de aplicaciones específicas pueden ser favorables relaciones molares diferentes.

Son especialmente favorables los copolímeros en bloque **P** en los que: $R^1 = -COOM$, R^2 y R^5 , en cada caso de forma independiente, son H, $-CH_3$ o mezclas de estos, R^3 y R^6 , en cada caso independientemente, son H o $-CH_3$, preferentemente, H, R^4 y R^7 , en cada caso de forma independiente, son H o $-COOM$, preferentemente, H.

En particular, $R^1 = -COOM$, $R^2 = H$ o $-CH_3$, y $R^3 = R^4 = H$. Por lo tanto, es posible preparar el copolímero en bloque con base en los monómeros de ácido acrílico o metacrílico, lo que interesa desde un punto de vista económico. Por otra parte, en el presente contexto, con copolímeros en bloque **P** de este tipo, existe un buen efecto de dispersión en conjunto con

cierta demora breve en el tiempo de fraguado.

Asimismo, pueden resultar favorables los copolímeros en bloque **P** donde $R^1 = -COOM$, $R^2 = H$, $R^3 = H$, y $R^4 = -COOM$. Es
5 posible preparar los polímeros tipo peine de este tipo con base en monómeros de ácido maleico.

De manera favorable, el grupo X en la unidad monomérica **M2** es -O- (= átomo de oxígeno) para al menos 75 % molar, más
10 particularmente, para al menos 90 % molar, especialmente, para al menos 95 % molar o al menos 99 % molar de todas las unidades monoméricas **M2**.

De manera beneficiosa, $R^5 = H$ o $-CH_3$, $R^6 = R^7 = H$, y $X = -O-$.
15 Los copolímeros en bloque **P** de este tipo se pueden preparar, por ejemplo, a partir de ésteres metacrílicos, éteres vinílicos, éteres metalílicos o éteres de isoprenol.

En el caso de una modalidad particularmente favorable, cada
20 uno de R^2 y R^5 es una mezcla de 40 - 60 % de molar H y 40 - 60 % molar de $-CH_3$.

De acuerdo con otra modalidad favorable, $R^1 = -COOM$, $R^2 = H$, $R^5 = -CH_3$, y $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$.

De acuerdo con otra modalidad favorable, $R^1 = -COOM$, $R^2 = R^5 = H$ o $-CH_3$, y $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$.

5 El radical R^8 en la unidad monomérica **M2**, con base en todos los radicales R^8 en el copolímero en bloque **P**, consiste, en particular en una medida de al menos 50 % molar, más particularmente, al menos 75 % molar, preferentemente, al menos 95 % molar o al menos 99 % molar, de un óxido de polietileno. Una fracción de las unidades de óxido de etileno, con base en todas las unidades de óxido de alquileno en el copolímero en bloque **P**, es en particular más de 75 % molar, más particularmente, más de 90 % molar, preferentemente, más de 95 % molar y especialmente, 100 %
10
15 molar.

En particular, R^8 sustancialmente no tiene grupos hidrofóbicos, más particularmente, no tiene óxidos de alquileno con tres o más átomos de carbono. Esto significa, más particularmente, que una fracción de los óxidos de alquileno con tres átomos de carbono o más, con base en todos los óxidos de alquileno, es menor que 5 % molar, más particularmente, menor que 2 % molar, preferentemente, menor que 1 % molar o menor que 0,1 % molar. En particular, no
20

existen óxidos de alquileo con tres átomos de carbono o más,
o la fracción de estos es 0 % molar.

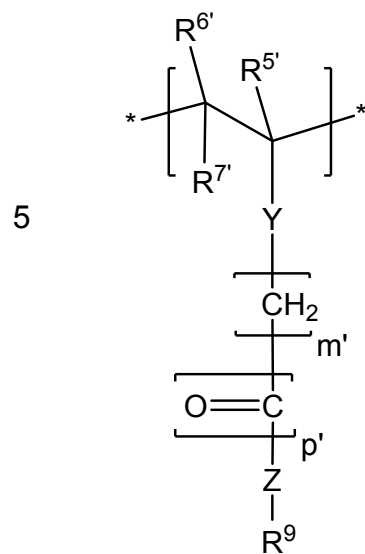
De manera favorable, R^a es H y/o un grupo metilo. De forma
5 particularmente beneficiosa, A = alquileo C_2 y R^a es H o un
grupo metilo.

En particular, el parámetro $n = 10 - 150$, preferentemente,
 $n = 15 - 100$, más preferentemente, $n = 17 - 70$,
10 especialmente, $n = 19 - 45$ o $n = 20 - 25$. En particular en
los intervalos de preferencia indicados, se obtienen
excelentes efectos de dispersión como resultado.

Además, puede resultar beneficioso que el copolímero en
15 bloque **P** comprenda al menos una unidad monomérica **MS**
adicional, la que, en particular, es químicamente diferente a
las unidades monoméricas **M1** y **M2**. En particular, pueden
existir dos o más unidades monoméricas diferentes **MS**. Como
resultado, es posible modificar adicionalmente las
20 propiedades del copolímero en bloque **P** y adaptarlas, por
ejemplo, en relación con aplicaciones diferentes.

De forma particularmente favorable, la al menos una unidad
monomérica **MS** adicional es una unidad monomérica de fórmula

III:



(III)

donde

$R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, m' y p' se definen como R^5 , R^6 , R^7 , m y p ;

Y , en cada caso de forma independiente, es un enlace químico

15 u $-O-$,

Z , en cada caso de forma independiente, es un enlace químico,

$-O-$ o $-NH-$,

20 R^9 , en cada caso de forma independiente, es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo acetoxialquilo, en cada caso con 1 - 20 átomos de carbono.

Por ejemplo, las unidades monoméricas **MS** en las que $m' = 0$, $p' = 0$, Z e Y son un enlace químico, y R^9 es un grupo alquilarilo con 6 - 10 átomos de carbono, lo que presenta una ventaja.

5

También son adecuadas, en particular, unidades monoméricas **MS** para las que $m' = 0$, $p' = 1$, Y es -O-, Z es un enlace químico y R^9 es un grupo alquilo con 1 - 4 átomos C.

10 También son adecuadas las unidades monoméricas **MS** en las que m' es 0, p' es 1, Y es un enlace químico, Z es -O- y R^9 es un grupo alquilo y/o un grupo hidroxialquilo con 1 - 6 átomos de carbono.

15 Resulta particularmente favorable que la al menos una unidad monomérica **MS** adicional consista en estireno, metacrilato de hidroxialquilo y/o acetato de vinilo copolimerizado, más particularmente, acrilato de hidroxietilo.

20 La al menos una unidad monomérica **MS** adicional puede ser parte del primer bloque **A** y/o el segundo bloque **B**. También es posible que la al menos una unidad monomérica **MS** adicional sea parte de un bloque adicional del copolímero en bloque **P**. En los diversos bloques, en particular, pueden existir

diferentes unidades monoméricas **MS**.

Si se encuentra presente en el primer bloque **A**, la al menos una unidad monomérica adicional **MS** en el primer bloque **A**
5 tiene, favorablemente, una fracción de 0.001 - 80 % molar, preferentemente, 20 - 75 % molar, especialmente, 30 - 70 % molar con base en todas las unidades monoméricas en el primer bloque **A**.

10 Si se encuentra presente en el segundo bloque **B**, la al menos una unidad monomérica adicional **MS** en el segundo bloque **B** tiene, en particular, una fracción de 0.001 - 80 % molar, preferentemente, 20 - 75 % molar, especialmente, 30 - 70 % molar o 50 - 70 % molar con base en todas las unidades
15 monoméricas en el segundo bloque **B**.

De acuerdo con una modalidad favorable, en el primer bloque **A** y/o en el segundo bloque **B**, la al menos una unidad monomérica adicional **MS** se encuentra presente con una fracción de 20 -
20 75 % molar, especialmente, 30 - 70 % molar con base en todas las unidades monoméricas en el bloque respectivo.

De acuerdo con otra modalidad favorable, existe al menos un bloque adicional **C** dispuesto entre el primer bloque **A** y el

segundo bloque **B**, y dicho bloque **C** difiere de forma química y/o estructural del primer y el segundo bloque.

De manera favorable, el al menos un bloque adicional **C**
5 comprende unidades monoméricas **MS**, tal como se describió anteriormente, o consiste en dichas unidades. Sin embargo, de manera adicional o alternativa a las unidades monoméricas **MS**, también se pueden encontrar presentes otras unidades monoméricas.

10

Más particularmente, el al menos un bloque adicional **C** consiste, en cierta medida, en al menos 50 % molar, más particularmente, al menos 75 % molar, preferentemente, al menos 90 % molar o al menos 95 % molar, de unidades
15 monoméricas **MS**, tal como se describió anteriormente.

De acuerdo con una modalidad particularmente favorable, el copolímero en bloque **P** es un copolímero de dibloque que consiste en un bloque **A** y un bloque **B**.

20

También son adecuados para el uso de la invención, los copolímeros en bloque **P** que comprenden al menos dos bloques del primer bloque **A** y/o al menos dos bloques del segundo bloque **B**. Más particularmente, estos son copolímeros en

bloque **P** que contienen el primer bloque **A** dos veces y el segundo bloque **B** una vez, o son copolímeros en bloque **P** que contienen el primer bloque **A** una vez y el segundo bloque **B** dos veces. Los copolímeros en bloque de este tipo toman la forma, más particularmente, de copolímeros de tribloque, copolímeros de tetrabloque o copolímeros de pentabloque, preferiblemente, copolímeros de tribloque. En el caso de los copolímeros de tetrabloque y los copolímeros de pentabloque, existen uno o dos bloques adicionales presentes, de los que son ejemplos los bloques tipo **C** descritos anteriormente.

Un copolímero en bloque **P** particularmente favorable tiene al menos una o más de las siguientes características:

- (i) el bloque **A** tiene de 7 - 40, más particularmente, 10 - 25 o 25 - 35 unidades monoméricas **M1** y el bloque **B** tiene 7 - 50, más particularmente, 20 - 40 unidades monoméricas **M2**,
- (ii) el primer bloque **A** consiste, con base en todas las unidades monoméricas en el primer bloque **A**, en cierta medida, en al menos 75 % molar, preferentemente, al menos 90 % molar, de la unidad monomérica **M1** de fórmula I,

- (iii) el segundo bloque **B** consiste, con base en todas las unidades monoméricas en el segundo bloque **B**, en cierta medida, en al menos 75 % molar, preferentemente, al menos 90 % molar, de las unidades monoméricas **M2** de fórmula II,
- (iv) una relación molar de las unidades monoméricas **M1** respecto a las unidades monoméricas **M2** en el copolímero en bloque se encuentra en el intervalo de 0.5 - 6, preferentemente, 0.8 - 3.5,
- (v) R^1 es COOM;
- (vi) R^2 y R^5 son H o CH_3 , preferentemente CH_3 ;
- (vii) $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$;
- (viii) $m = 0$ y $p = 1$;
- (ix) $X = -O-$
- (x) A = alquileo C_2 y $n = 10 - 150$, preferentemente 15 - 50;

(xi) $R^a = H$ o $-CH_3$, preferentemente $-CH_3$.

Se prefiere especialmente un copolímero de dibloque **P** que
5 consiste en los bloques A y B con al menos todas las
características (i) - (iv). Se prefiere más en la presente un
copolímero de dibloque **P** con todas las características (i) -
(xi). Se prefiere incluso más un copolímero de dibloque **P**
que cumple con todas las características (i) - (xi) en las
10 versiones preferidas en cada caso.

También es favorable un copolímero de tribloque **P** que
consiste en los bloques A, B y C, más particularmente, en el
orden A-C-B, en el que el copolímero de tribloque **P** tiene al
15 menos todas las características (i) - (iv). Se prefiere más
en la presente un copolímero de tribloque **P** con todas las
características (i) - (xi). Se prefiere incluso más un
copolímero de tribloque **P** que cumple con todas las
características (i) - (xi) en las versiones preferidas en
20 cada caso. En este caso, de manera favorable, el bloque **C**
comprende las unidades monoméricas **MS** anteriormente descritas
o el bloque **C** consiste en tales unidades.

En una modalidad específica, asimismo, en dichos copolímeros

de dibloque **P** o copolímeros de tribloque **P**, también existe una unidad monomérica adicional **MS** anteriormente descrita en los bloques **A** y **B**, más particularmente, una unidad monomérica adicional **MS** de fórmula III.

5

El copolímero en bloque es en particular un copolímero que tiene una estructura sustancialmente lineal. Esto significa que todas las unidades monoméricas del copolímero en bloque están dispuestas en una única cadena de polímeros única y/o
10 sin ramificar. Específicamente, el copolímero en bloque no tiene una estructura con forma de estrella y/o el copolímero en bloque no es parte de un polímero ramificado. Más particularmente, el copolímero en bloque no es parte de un polímero en el que unido a una molécula central haya
15 múltiples, más particularmente tres o más, cadenas de polímeros que se extiendan en direcciones diferentes.

El copolímero en bloque puede estar presente en forma líquida o sólida. Con una preferencia particular, el copolímero en
20 bloque está presente como constituyente de una solución o dispersión, donde la fracción del copolímero en bloque es en particular 10 - 90 % en peso, preferentemente 25 - 65 % en peso. De esta manera, es posible que el copolímero en bloque, por ejemplo, se agregue de manea muy eficaz a composiciones

de aglutinantes. Si el copolímero en bloque se prepara en una solución, especialmente en una solución acuosa, no hay necesidad de tratamientos adicionales.

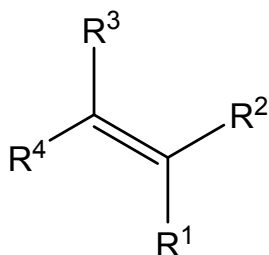
- 5 De acuerdo con otra modalidad beneficiosa, el copolímero en bloque está presente en el estado agregado sólido, más particularmente en la forma de un polvo, en la forma de gránulos y/o placas. Esto facilita, en particular, el transporte de los copolímeros en bloque. Las soluciones o
- 10 dispersiones de los copolímeros en bloque se pueden convertir en un estado agregado sólido por medio de, por ejemplo, secado por pulverización.

Un aspecto adicional de la presente invención hace referencia

15 a un proceso para preparar un copolímero en bloque que comprende una etapa de

a) polimerización de monómeros **m1** de la fórmula IV

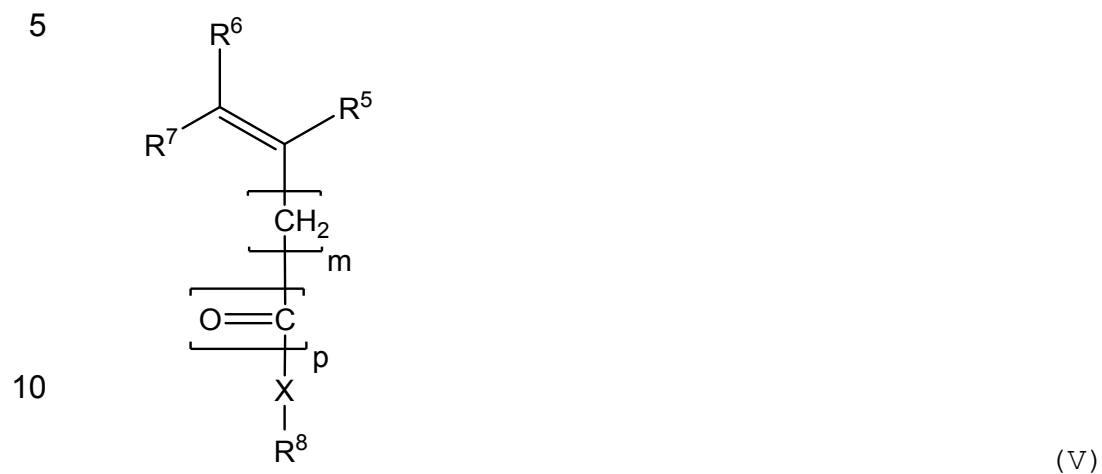
20



(IV)

y también una etapa de

b) polimerización de monómeros **m2** de la fórmula V



15 donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , m , p y X son como se definieron anteriormente y donde

20 en la etapa a), cualquier fracción del monómero **m2** presente es menor que 25 % molar, más particularmente, menor que 10 % molar o tal cantidad, con base en los monómeros **m1**,

y en la etapa b), cualquier fracción del monómero **m1** presente es menor que 25 % molar, más particularmente, menor que 10 % molar o tal cantidad, con base en los

monómeros **m2**,

y en el que las etapas a) y b) se llevan a cabo en una sucesión temporal en cualquier orden.

5

La polimerización en la etapa a) se lleva a cabo en particular hasta que 75 - 95 % molar, preferentemente, 85 - 95 % molar, más particularmente, 86 - 92 % molar, de los monómeros **m1** originalmente introducidos se sometieron a
10 reacción o polimerización.

En particular, la polimerización en la etapa b), por consiguiente, se lleva a cabo hasta que 75 - 95 % molar, más particularmente, 80 - 92 % molar, de los monómeros **m2**
15 originalmente introducidos se sometieron a reacción o polimerización.

Es posible controlar la conversión de los monómeros **m1** y **m2**, o la evolución de la polimerización en las etapas a) y b),
20 por ejemplo, mediante cromatografía líquida, especialmente, cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), de una forma conocida *per se*.

Tal como se ha concluido, resulta beneficioso hacer

reaccionar los monómeros **m1** y **m2** en las etapas a) y b) hasta que se llega a las tasas de conversión anteriormente especificadas. Asimismo, también es favorable llevar a cabo las etapas a) y b) en sucesión inmediata, independientemente de la secuencia seleccionada. De esta forma, idealmente es posible mantener la reacción de polimerización en las etapas a) y b).

Por ejemplo, se puede llevar a cabo el proceso mediante la introducción de monómeros **m1** en un solvente, por ejemplo, agua, en la etapa a) y su posterior polimerización para formar un primer bloque **A**. Tan pronto como se haya logrado la conversión del monómero **m1** (por ejemplo, 75 - 95 % molar, más particularmente, 80 - 92 % molar, vea el texto anterior), sin demoras temporales, se agregan los monómeros **m2** en la etapa b) y se continúa la polimerización. En este caso, se agregan los monómeros **m2** en particular al bloque **A** ya formado, para formar un segundo bloque **B**. De manera favorable, se continúa la polimerización hasta que se alcanza la tasa de conversión deseada de monómero **m2** (por ejemplo, 75 - 95 % molar, más particularmente, 80 - 92 % molar, vea el texto anterior). Por ejemplo, esto produce un copolímero de dibloque que comprende un primer bloque **A** y, conectado a este, un segundo bloque **B**.

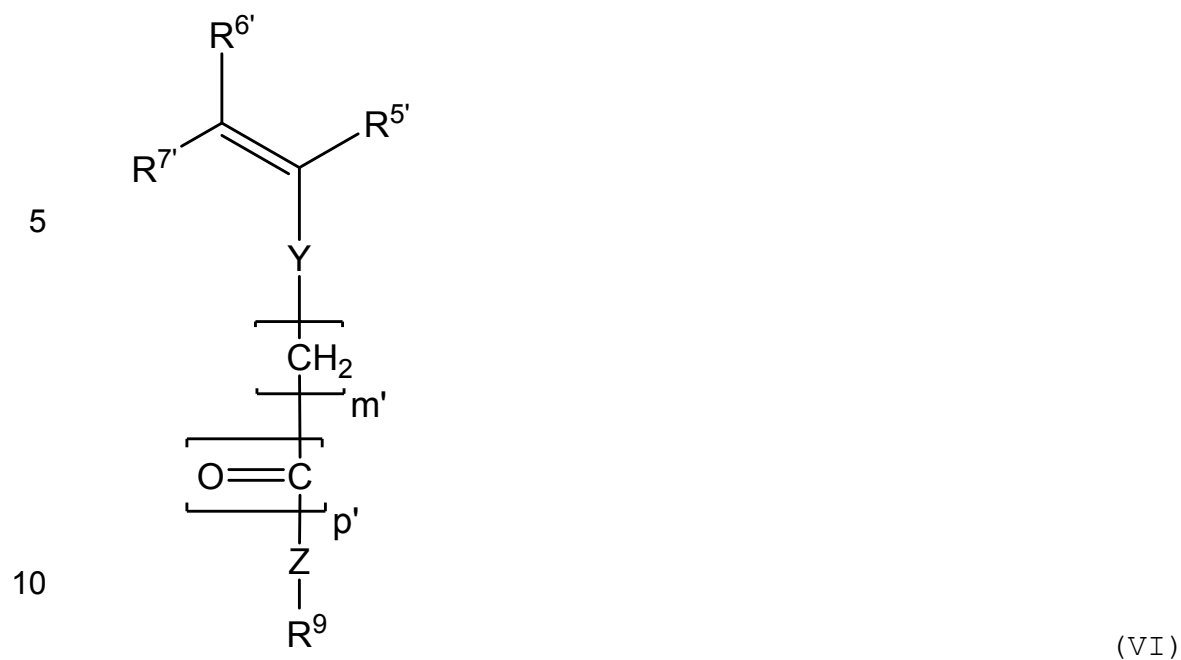
De acuerdo a una modalidad favorable adicional, en la etapa a) y/o en la etapa b), existe al menos un monómero polimerizable adicional **ms**. El al menos un monómero polimerizable adicional **ms** en este caso se polimeriza en particular junto con el monómero **m1** y/o el monómero **m2**.

Sin embargo, también es posible, además de la etapa a) y la etapa b), proveer una etapa adicional c) de polimerización de al menos un monómero polimerizable adicional **ms**. De esta forma es posible preparar un copolímero en bloque con un bloque adicional **C**. En particular, en términos de tiempo, la etapa c) se lleva a cabo entre la etapa a) y la etapa b). Por consiguiente, el bloque adicional **C** se dispone físicamente entre los bloques **A** y **B**.

15

Independientemente de cómo se integra en el copolímero en bloque, el al menos un monómero polimerizable adicional **ms**, es más particularmente un monómero de fórmula VI

20



en la que $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, R^9 , m' , p' , Y y Z son tal como se definieron anteriormente.

15

Las fracciones, relaciones y modalidades favorables de los monómeros **m1**, **m2**, **ms** y de cualesquiera monómeros adicionales corresponden a las fracciones, relaciones, y modalidades anteriormente mencionadas, descritas en relación con las

20 unidades monoméricas **M1**, **M2** y **MS**.

Resulta particularmente favorable que el al menos un monómero **ms** adicional se seleccione de acetato de vinilo, estireno, N-vinilpirrolidona y/o metacrilato de hidroxialquilo, más

particularmente, acrilato de hidroxietilo.

Preferentemente, la polimerización en la etapa a) y/o la etapa b) se lleva a cabo en una solución acuosa. Más particularmente, las polimerizaciones en ambas etapas a) y b) se llevan a cabo en soluciones acuosas. Este también es el caso de la etapa c), como también se lleva a cabo dicha etapa. Tal como se supone, esto tiene consecuencias positivas en el efecto de dispersión del copolímero en bloque.

10

Sin embargo, es posible proveer otros solventes, por ejemplo, etanol.

La polimerización en las etapas a) y/o b) se lleva a cabo de forma favorable mediante una polimerización de radical libre, preferentemente, mediante polimerización de radical vivo, más particularmente, mediante polimerización de transferencia de cadena reversible por adición y fragmentación (RAFT, por sus siglas en inglés). Por consiguiente, esto también se cumple para la etapa c), como también se lleva a cabo dicha etapa.

20

Una polimerización radical se puede dividir en tres etapas: inicio, propagación y terminación. En la polimerización de radicales libres, como se describe en EP 1 110 981 A2 (Kao),

los tres pasos se ejecutan en paralelo. La vida útil de las cadenas de crecimiento activas es muy breve en cada caso, y la concentración de monómeros durante la propagación de las cadenas de una cadena sigue siendo sustancialmente coherente.

- 5 Las cadenas de polímeros formadas de esta manera no tienen centros activos adecuados para agregar más monómeros. Este mecanismo, por lo tanto, no permite el control sobre la estructura de los polímeros. Típicamente, por lo tanto, no es posible preparar las estructuras en bloque por medio de la
- 10 polimerización de radicales libres convencionales.

- En contraste a esto, las polimerizaciones de radicales controlados o la polimerización de radicales vivos se distinguen por la ausencia total o sino por las reacciones de
- 15 transferencia, de terminación o reversibles. Después del inicio, por consiguiente, los centros activos se retienen durante toda la reacción. Todas las cadenas de polímeros se forman (se inician) de manera simultánea y crecen continuamente todo el tiempo. Idealmente, la funcionalidad de
- 20 los radicales del centro activo se retiene incluso después de la conversión total de los monómero a polimerizar. Esta calidad particular de las polimerizaciones controladas hace posible, mediante la adición secuencias de monómeros diferentes, preparar estructuras bien definidas tales como

polímeros en bloque (ver por ejemplo, "Polymere: Synthese, Synthese und Eigenschaften"; autores: Koltzenburg, Maskos, Nuyken; editor: Springer Spektrum; ISBN: 97-3-642-34772-6, y también "Fundamentals of Controlled/living Radical Polymerization"; editor: Royal Society of Chemistry; editores: Tsarevsky, Sumerlin; ISBN: 978-1-84973-425-7).

En particular, se emplea como iniciador de las polimerizaciones un iniciador radical, preferentemente, un compuesto azo y/o un peróxido. Por ejemplo, se selecciona peróxidos adecuados del grupo que consiste en peróxido de dibenzoílo (DBPO), peróxido de Di-terc-butilo y peróxido de diacetilo.

Un iniciador particularmente ventajoso es un compuesto azo, tal como azobisisobutironitrilo (AIBN), diclorhidrato de α, α' -azodiisobutiramidina (AAPH) y/o azobisisobutiramida (AIBA), por ejemplo. Sin embargo, en determinadas circunstancias, también se pueden utilizar otros iniciadores radicales, tales como persulfato de sodio o hiponitrito de di-terc-butilo.

Si la polimerización se realiza en una solución acuosa o en agua, un iniciador usado de manera beneficiosa es

diclorhidrato de α,α' -azodiisobutiramidina (AAPH).

Preferentemente, en la etapa a) y/o en la etapa b) se encuentran presentes uno o más representantes del grupo que
5 consiste en ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y xantatos. Dichos compuestos son conocidos como "agentes de RAFT" y hacen posible controlar el proceso de polimerización. Respectivamente, esto también se cumple para la etapa c), como también se lleva a cabo dicha etapa.

10

La polimerización en la etapa a), etapa b) y/o etapa c) se realiza más particularmente a una temperatura en el intervalo de 50 - 95 °C, especialmente 70 - 90°C.

15 Resulta favorable trabajar en una atmósfera de gas inerte, tal como, por ejemplo, una atmósfera de nitrógeno.

En el caso de un proceso particularmente preferido, la etapa b) se lleva a cabo antes de la etapa a).

20

De acuerdo con un proceso favorable, la etapa b) se lleva a cabo antes de la etapa a) y no existen otras etapas de polimerización. De esta forma, es posible obtener un copolímero de dibloque.

El copolímero en bloque usado de acuerdo con la invención se puede obtener en particular por el proceso descrito anteriormente o se prepara con el proceso descrito
5 anteriormente. Para los objetivos de la presente, una "composición de aglutinantes" se refiere en particular a una composición que comprende al menos un aglutinante mineral.

La expresión "aglutinante mineral" se refiere en particular a
10 un aglutinante que reacciona en la presencia de agua y opcionalmente un agente de activación para formar hidratos de sólido o fases de hidratos. Esto puede ser, por ejemplo, un aglutinante hidráulico (por ejemplo, cemento o cal hidráulico), un aglutinante hidráulico latente (por ejemplo,
15 escoria), un aglutinante puzolánico (por ejemplo, ceniza volante) o un aglutinante no hidráulico (por ejemplo, yeso o cal blanca).

La expresión "aglutinante puzolánico y/o hidráulico latente"
20 se usa en el presente contexto para referirse en particular a aglutinantes que endurecen o se fraguan hidráulicamente solo con la acción de adyuvantes o agentes de activación. Estas son, en particular, mezclas de reactivos de tipo II de acuerdo con la norma EN 1045-2.

El término "agente de activación alcalina" se refiere en la presente en particular a una sustancia básica o alcalina. Esto significa más particularmente una sustancia que cuando se agrega a una solución acuosa tiene la capacidad de aumentar el pH de la solución. Un agente de activación alcalina en el presente contexto es, específicamente, una sustancia adecuada para activar el fraguado o endurecimiento de aglutinantes puzolánicos y/o hidráulicos latentes.

10

La composición de aglutinantes es, en particular, una composición de aglutinantes activados con álcalis que en adición al aglutinante, comprende además un agente de activación alcalina. Más particularmente, la composición de aglutinante comprende un agente de activación alcalina para la activación de un aglutinante puzolánico y/o hidráulico latente. La composición de aglutinantes activados con álcalis tiene en particular un pH mayor que una composición de aglutinante análogo que no está activado ni contiene ningún agente de activación alcalina. El agente de activación alcalina puede estar presente en una forma libre o forma disuelta, como una sal, por ejemplo, y/o puede haber sometido al menos una reacción parcial con el aglutinante.

20

El pH de la composición de aglutinante activado con álcalis, que además del aglutinante comprende además un agente de activación alcalina, tiene en particular un pH que es mayor al menos 0.1, en particular al menos 0.5, especialmente al menos 1.0, muy particularmente al menos 1.5, que el pH de la composición de aglutinante análoga que no está activada ni contiene ningún agente de activación alcalina. El agente de activación está presente, por consiguiente, en particular con una proporción correspondiente, o se agrega o se usa con una proporción correspondiente para lograr dicho aumento en el pH.

La composición de aglutinante preferentemente comprende o consiste en un aglutinante puzolánico y/o hidráulico latente.

Los aglutinantes puzolánicos y/o hidráulicos latentes son, en particular, escorias, puzolanas, cenizas volantes, humo de sílice, cenizas volcánicas, metacaolinas, cáscaras de arroz, esquisto quemado y/o arcilla calcinada. Los aglutinantes puzolánicos y/o hidráulicos latentes comprenden escorias, puzolanas, cenizas volantes y/o humo de sílice. En la presente se prefieren preferentemente las escorias y/o las cenizas volantes.

La composición de aglutinante es en particular una

composición de aglutinante que contiene cemento o cementosa.

La fracción de cemento en la composición de aglutinante es especialmente al menos 5 % en peso, más particularmente 5 - 95 % en peso, preferentemente 60 - 80 % en peso. Un ejemplo
5 de un cemento adecuado es cemento Portland. Sin embargo, también es posible usar, por ejemplo, cementos de aluminato de calcio, cementos de piedra caliza de Portland y/o cementos de sulfoaluminatos ricos en belita.

- 10 En una modalidad favorable, la composición de aglutinantes tiene 5 - 95 % en peso, más particularmente 15 - 50 % en peso, muy preferentemente 20 - 40 % en peso de aglutinante puzolánico y/o hidráulico latente, y además 5 - 95 % en peso, preferentemente 60 - 80 % en peso de aglutinante hidráulico.
- 15 El aglutinante hidráulico en la presente es, de manera beneficiosa, un cemento, más particularmente, un cemento Portland.

- La composición de aglutinantes, además o en lugar de los
20 componentes antes indicados, puede por ejemplo incluir también otros aglutinantes hidráulicos, por ejemplo, cal hidráulico. De manera similar, la composición de aglutinantes también puede comprender aglutinantes no hidráulicos, los ejemplos son yeso, anhídrido y/o cal blanca.

Además, la composición de aglutinantes puede comprender sustancias inertes, los ejemplos son pigmentos, piedra caliza y/o cuarzos molidos finos. Puede hacerlo, en particular, en
5 combinación con aglutinantes puzolánicos y/o hidráulicos latentes. Como un resultado, una parte de los aglutinantes puzolánicos y/o hidráulicos latentes se puede remplazar con sustancias inertes, piedra caliza, por ejemplo.

10 El agente de activación alcalina comprende, de manera beneficiosa, una sal de metal álcali y/o una sal de metales alcalinotérreos. Más particularmente, este es un hidróxido de metal álcali, un hidróxido de metales alcalinotérreos, un óxido de metales álcali, un óxido de metales alcalinotérreos,
15 un carbonato de metal álcali, un sulfato de metal álcali y/o un silicato de metal álcali. El agente de activación alcalina se selecciona más particularmente de NaOH, Na_2CO_3 , Na_2O , Na_2SO_4 , silicato de Na, KOH, silicato de K, CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o mezclas de estos.

20

En el caso del silicato de Na, la sustancia más particularmente es un metasilicato de sodio o vidrio soluble, particularmente con la fórmula Na_2SiO_3 . El silicato de K es más particularmente un metasilicato de potasio o vidrio

soluble, especialmente con la fórmula K_2SiO_3 .

De acuerdo con una modalidad preferida, el agente de activación comprende un hidróxido de metal álcali, un sulfato de metal álcali y/o un silicato de metal álcali o el agente de activación consiste en esto. En particular, este compuesto es un sulfato de sodio, sulfato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, silicato de sodio y/o silicato de potasio. Se prefiere especialmente, sulfato de sodio, hidróxido de sodio y/o silicato de sodio.

Se prefiere particularmente que el agente de activación comprenda o consista en una sal de metal álcali.

En una modalidad preferida adicional, el agente de activación comprende un hidróxido de metal álcali, un carbonato de metal álcali y/o un sulfato de metal álcali. Se prefiere NaOH, KOH, Na_2CO_3 y/o Na_2SO_4 . Se prefiere particularmente un hidróxido de metal álcali y/o un carbonato de metal álcali. Más particularmente, el agente de activación es NaOH y/o Na_2CO_3 , preferentemente NaOH.

Los agentes de activación de este tipo causan un activación fuerte de los aglutinantes puzolánicos y/o hidráulicos

latentes y también son compatibles con los copolímeros en bloque **P** de la invención. En principio, sin embargo, también se pueden usar otros agentes de activación.

- 5 De manera beneficiosa, la fracción de agente de activación alcalina es 0.001 - 10 % en peso, más particularmente 0.1 - 5 % en peso, muy preferentemente 0.2 - 1.5 % en peso o 0.5 - 1.5 % en peso, basándose en cada caso del peso del aglutinante. Las concentraciones se basan en particular en el
- 10 peso general del aglutinante.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a una composición de aglutinantes que comprende al menos un aglutinante mineral, un agente de activación alcalina y un

15 copolímero en bloque **P** como se define anteriormente. El agente de activación alcalina es, de manera beneficiosa, un agente de activación alcalina como se describe anteriormente. Las composiciones de aglutinantes de este tipo se pueden usar, por ejemplo, junto con agregados tales como arena,

20 gravilla y/o roca graduada, para la producción de morteros y/u hormigón.

El aglutinante mineral comprende, de manera beneficiosa, un aglutinante puzolánico y/o hidráulico latente o consiste en

este.

En particular, la composición aglutinante es una composición aglutinante mineral que se puede producir con agua y/o que se puede trabajar.

De forma preferible, la relación en peso de agua a aglutinante en la composición aglutinante se encuentra en el intervalo de 0.25 - 0.7 % en peso, más particularmente, 0.26 - 0.65 % en peso, preferiblemente, 0.27 - 0.60 % en peso, especialmente, 0.28 - 0.55 % en peso.

El copolímero en bloque **P** se utiliza de forma favorable con una fracción de 0.01 - 10 % en peso, más particularmente, 0.1 - 7 % en peso, especialmente 0.2 - 5 % en peso, con base en el contenido aglutinante. En este caso, la fracción del copolímero en bloque **P** se basa en el copolímero en bloque **P** en sí mismo. Por consiguiente, en el caso de un copolímero en bloque **P** en forma de una solución, el contenido de sólidos es crítico.

Un aspecto adicional de la presente invención se vincula a un artículo producido, más particularmente, un constituyente de una construcción, que se puede obtener al curar totalmente

una composición aglutinante, tal como se describió anteriormente, luego de la adición de agua.

Por ejemplo, una construcción puede ser un puente, un
5 edificio, un túnel, una autopista o una pista de aterrizaje.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar una composición de aglutinantes. En este método, un aglutinante mineral, que en particular comprende o
10 consiste en un aglutinante puzolánico y/o hidráulico latente, se mezcla con un copolímero en bloque **P**, como se describe anteriormente, y con un agente de activación alcalina.

De acuerdo con un método preferido, el agua de templado para
15 la composición de aglutinantes se mezcla previamente con el agente de activación y posteriormente se mezcla el copolímero en bloque **P**. En una etapa posterior, el agua de templado, que contiene el copolímero en bloque **P** y opcionalmente el agente de activación, se mezcla con el aglutinante. Se ha demostrado
20 que esto es beneficioso en relación con una actividad extremadamente buena del copolímero en bloque **P** en la composición de aglutinante.

Sin embargo, también es posible mezclar primero el agente de

activación con el aglutinante mineral, con una parte del agua de templado, por ejemplo, y posteriormente para mezclar el copolímero en bloque **P**, con una parte adicional del agua de templado, por ejemplo.

5

Más modalidades favorables de la invención son evidentes a partir de los ejemplos contenidos en la presente.

10

15

20

Ejemplos de trabajo

1. Preparación de ejemplos para polímeros5 1.1 Copolímero de dibloque **P1**

Para la preparación de un copolímero de dibloque **P1** mediante polimerización de RAFT, se colocaron 57.4 g de metacrilato de metoxi-polietilenglicol 1000 al 50 % (0.03 mol) y 24.9 g de
10 agua desionizada en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, un agitador, un termómetro y un tubo de entrada de gas inerte. Se calentó la mezcla de reacción a 80 °C con agitación potente. Se dejó pasar una corriente leve de gas a través de la solución durante el
15 calentamiento y durante todo el tiempo de reacción restante. Luego, se agregaron 756 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico (2.7 mmol) a la mezcla. Una vez que se disolvió completamente la sustancia, se agregaron 135 mg de AIBN (0.82 mmol). A partir de este punto, se verificó la
20 conversión de forma regular mediante HPLC.

Cuando la conversión con base en metacrilato de metoxi-polietilenglicol fue de más del 80 %, se agregaron 5.85 g de ácido acrílico (0,08 mol) a la mezcla de reacción. Se hizo

reaccionar la mezcla durante 4 horas adicionales y se dejó enfriar. Se obtuvo una solución acuosa levemente rojiza translúcida con un contenido de sólidos de alrededor de 40 %.

5 1.2 Copolímero de dibloque P2

Para la preparación de un copolímero de dibloque **P2** mediante polimerización de RAFT, se colocaron 347.21 g de metacrilato de metoxi-polietilenglicol 2000 al 48% (0.08 mol) y 112.2 g
10 de agua desionizada en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, un agitador, un termómetro y un tubo de entrada de gas inerte. Se calentó la mezcla de reacción a 80 °C con agitación potente. Se dejó pasar una corriente leve de gas a través de la solución durante el
15 calentamiento y durante todo el tiempo de reacción restante. Luego, se agregaron 2.27 g de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico (0.008 mol) a la mezcla. Una vez que se disolvió completamente la sustancia, se agregaron 404 mg de AIBN (0.0024 mol). A partir de este punto, se verificó la
20 conversión de forma regular mediante HPLC.

Cuando la conversión con base en metacrilato de metoxi-polietilenglicol fue de más del 80 %, se agregaron 23.78 g de ácido acrílico (0.33 mol) a la mezcla de reacción. Se hizo

reaccionar la mezcla durante 4 horas adicionales y se dejó enfriar. Se obtuvo una solución acuosa levemente rojiza translúcida con un contenido de sólidos de alrededor de 40 %.

5 1.3 Polímero estadístico P3

En un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo, se agregó 234 g de agua, 60 g de anhídrido maleico (0.6 mol),
10 520 g de éter de alilo-poli-etilenglicol (0.47 mol; peso molecular promedio 1100 g/mol).

2. Mezclas de mortero

15 2.1 Preparación

La mezcla de mortero utilizada con fines de ensayo tiene la composición seca descrita en la Tabla 1:

20 *Tabla 1: Composición seca de mezcla de mortero*

Componente	Cantidad [g]
5 Cemento (CEM I 42,5 N, Normo 4, disponible de Holcim Switzerland)	525 g
Escoria (Löruns)	225 g
Relleno calcáreo	141 g
Arena 0-1 mm	738 g
Arena 1-4 mm	1107 g
10 Arena 4-8 mm	1154 g

Las arenas, el relleno de piedra caliza, el cemento y la escoria se mezclaron en seco en un mezclador Hobart durante 1 minuto para conformar una mezcla de mortero. Durante 30 segundos se agregó agua de templado (relación de agua a cemento de 0.44) y el mezclado siguió 2.5 minutos. El tiempo de mezcla húmeda total fue de 3 minutos en cada caso.

Por adelantado, antes de la adición de la mezcla de mortero, el polímero respectivo (proporción: 0.32 % en peso; basándose en el contenido de sólidos del polímero y basándose en el contenido de cemento) y además, cuando correspondía, un agente de activación básico (NaOH: 1.25 % en peso basado en el contenido de aglutinante (cemento más escoria)) se

mezclaron con el agua de templado. Cuando se mezcló el polímero y un agente de activación básico, se agregó el agente de activación básico al agua de templado antes de agregar el polímero.

5

2.2 Ensayos de mortero

Se midió el valor de flujo (ABM) de mezclas de mortero preparadas en cada caso en varios momentos para determinar el efecto de dispersión de los polímeros. Se determinó el valor de flujo (ABM) del mortero de acuerdo con EN 1015-3.

Además, se verificó el efecto de los polímeros en el comportamiento de hidratación de las composiciones aglutinantes minerales mediante la medida del perfil térmico de las mezclas de mortero con el transcurso del tiempo, luego de conformarse con agua. Las medidas de temperatura se tomaron en condiciones adiabáticas con una termoconector como sensor de temperatura de manera convencional. Todas las muestras se midieron en las mismas condiciones. La medida tomada de tiempo de solidificación en este caso es el tiempo $[t(TM)]$ que transcurre desde que se conforma la mezcla de mortero a través de la obtención del valor máximo de temperatura que se produce luego de la fase de inducción o la

fase de reposo.

2.3 Resultados de los ensayos de mortero

5 La Tabla 2 provee una reseña de los ensayos de mortero realizados y los resultados obtenidos en los ensayos. El ensayo **T1** es un ensayo en blanco llevado a cabo a efectos de comparación sin adición de polímeros.

10 *Tabla 2: Resultados de ensayos de mortero*

15

20

N. °	Polímero ⁺	de Agente de activación*	ABM [#] [mm] después				t (TM) [h]
			0 min	30 min	60 min	90 min	
T1	-	-	< 120	n.m.	n.m.	n.m.	
T2	P3	-	232	187	161	142	18.0
T3	P3	NaOH	187 (-19%)	150 (-20%)	139 (-14%)	130 (-9%)	15.5
T4	P1	-	273	254	239	229	18.2
T5	P1	NaOH	275 (+1%)	258 (+2%)	249 (+4%)	234 (+2%)	17.0
T6	P2	-	263	252	249	226	14.2
T7	P2	NaOH	263 (-0%)	229 (-9%)	208 (-17%)	176 (-22%)	14.8

n.m. = no se puede medir

+ contenido de polímero = 0.32 % en peso basado en el contenido de sólidos y en el contenido de cemento.

5

* contenido de agente de activación = 1.25 % en peso basado en el contenido de aglutinante.

= valor de flujo conforme a EN 1015-3. El tiempo "0 min" corresponde a una primera medida inmediatamente posterior a la conformación de la muestra de mortero. La figura del porcentaje en paréntesis en el caso de los ensayos con NaOH corresponde al cambio de porcentaje en el valor del flujo, relativo al valor del flujo en la línea superior para el ensayo correspondiente sin NaOH.

10

15

Los ensayos muestran claramente que cuando se usan copolímeros en bloque **P1** - **P2** (ver ensayos **T4** - **T7**), el porcentaje de cambio en el valor del flujo de la adición de NaOH, al menos al principio, resulta menor que cuando se usa el polímero de referencia **P3** (ver ensayos **T2** y **T3**). Es evidente, además, que cuando los copolímeros en bloque de la invención se agregan en una dosis igual, en términos absolutos, tienen un rendimiento plastificante claramente

20

mejor, que, asimismo, también se mantiene a un nivel relativamente alto por períodos de tiempo mayores.

Por consiguiente, a partir de los resultados presentados, es
5 posible concluir que una variedad de aspectos de los copolímeros en bloque de la invención es más favorable que otros polímeros conocidos. En particular, con los polímeros de la invención, es posible lograr efectos de dispersión y efectos de plastificación elevados, y también se pueden
10 mantener para un tiempo comparativamente prolongado durante un período comparativamente extenso a un nivel que resulta de interés para la práctica. Asimismo, los polímeros de la invención son claramente menos susceptibles a agentes de activación alcalina que los polímeros convencionales.

15

Sin embargo, las modalidades anteriormente descritas en la presente se deben comprender únicamente como ejemplos ilustrativos que se pueden modificar según se desee dentro del alcance de la invención.

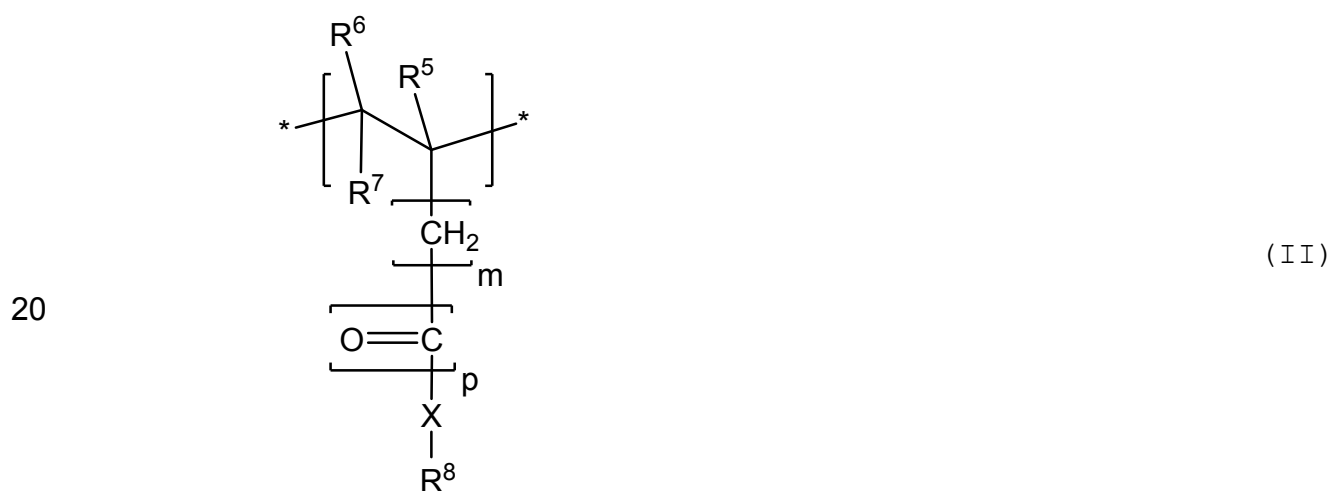
20

Reivindicaciones

1. El uso de un copolímero en bloque **P** como dispersante en una composición de aglutinante que comprende al menos un
 5 aglutinante mineral y un agente de activación alcalina, donde el copolímero en bloque **P** comprende al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, el primer bloque **A** tiene una unidad monomérica **M1** de la fórmula I,



- 15 y el segundo bloque **B** incluye una unidad monomérica **M2** de fórmula II



donde

R^1 , en cada caso independientemente de cualquier otro, es
 $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2-\text{OM}$, $-\text{O}-\text{PO}(\text{OM})_2$ y/o $-\text{PO}(\text{OM})_2$,

R^2 , R^3 , R^5 y R^6 , en cada caso independientemente, son H o
 un grupo alquilo que tiene 1 a 5 átomos de carbono,

5 R^4 y R^7 , en cada caso independientemente, son H, $-\text{COOM}$ o
 un grupo alquilo que tiene 1 a 5 átomos de carbono,

o donde R^1 forma con R^4 un anillo para hacer $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$,

M, independientemente de cualquier otro, es H^+ , un ion de
 metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un

10 ion de metal divalente o trivalente, un ion amonio o
 un grupo amonio orgánico;

m es 0, 1 o 2,

p es 0 o 1,

X, en cada caso de forma independiente, es $-\text{O}-$ o $-\text{NH}-$,

15 R^8 es un grupo de la fórmula $-\text{[AO]}_n-\text{R}^a$,

donde A es alquilenos C_2-C_4 , R^a es H, un grupo alquilo
 C_1-C_{20} , grupo ciclohexilo o grupo alquilarilo,

y n es 2 - 250, más particularmente 10 - 200;

y donde cualquier fracción de las unidades monoméricas **M2**

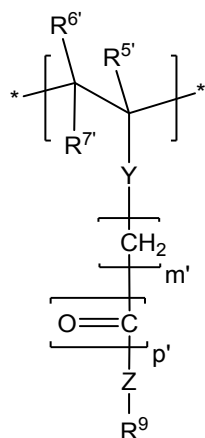
20 presentes en el primer bloque **A** es menor que 25 % molar,
 más particularmente, menor que 10 % molar o tal cantidad,

con base en todas las unidades monoméricas **M1** en el
 primer bloque **A** y donde cualquier fracción de las
 unidades monoméricas **M1** presentes en el segundo bloque **B**

es menor que 25 % molar, más particularmente, menor que 10 % molar o tal cantidad, con base en todas las unidades monoméricas **M2** en el segundo bloque **B**.

2. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1, que se caracteriza por que el al menos un primer bloque **A** del copolímero en bloque **P** comprende 5 - 70, más particularmente, 7 - 40, preferentemente, 10 - 25 unidades monoméricas **M1** y/o por que el al menos un segundo bloque **B** del copolímero en bloque **P** comprende 5 - 70, más particularmente, 7 - 40, preferentemente, 10 - 25 unidades monoméricas **M2**.
3. El uso como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado por que el primer bloque **A** del copolímero en bloque **P** comprende 25 - 35 unidades monoméricas **M1** y/o en que el al menos un segundo bloque **B** del copolímero en bloque **P** comprende 10 - 20 unidades monoméricas **M2**.
4. El uso como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por que el copolímero en bloque **P** tiene una relación molar de unidades monoméricas **M1** a unidades monoméricas **M2** se encuentra en el intervalo de 0.5 - 6, más particularmente, de 0.7 - 4, preferentemente, de 0.9 - 3.8, más preferentemente, de 1.0 - 3.7 o 2.0 - 3.5.

5. El uso como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado por que el primer bloque **A** del copolímero en bloque **P**, consiste en cierta medida en al menos 20 % molar, más particularmente, al menos 50 % molar, en particular, al menos 75 % molar, especialmente, al menos 90 % molar con base en todas las unidades monoméricas en el primer bloque **A**, de las unidades monoméricas **M1** de fórmula I y/o por que el segundo bloque **B** de el al menos un copolímero en bloque **P** consiste en cierta medida en al menos 20 % molar, más particularmente, al menos 50 % molar, en particular, al menos 75 % molar, especialmente, al menos 90 % molar de unidades monoméricas en el segundo bloque **B**, de unidades monoméricas **M2** de fórmula II.
6. El uso como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por que el copolímero en bloque **P** comprende al menos una unidad monomérica adicional **MS** que, en particular, es una unidad monomérica de la fórmula III:



(III)

donde

5 $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, m' y p' se definen como R^5 , R^6 , R^7 , m y p en la reivindicación 1;

Y , en cada caso de forma independiente, es un enlace químico u $-O-$,

10 Z , en cada caso de forma independiente, es un enlace químico, $-O-$ o $-NH-$,

15 R^9 , en cada caso de forma independiente, es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo acetoxialquilo, en cada caso con 1 - 20 átomos de carbono.

7. El uso como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1 - 6 caracterizado por que en el copolímero en bloque **P**, R^1 es $-COOM$, R^2 y R^5 , de forma independiente, son H, $-CH_3$ o mezclas de estos, R^3 y R^6 , de forma independiente, son H o $-CH_3$, preferentemente, H, R^4 y R^7 , de forma independiente, son H o $-COOM$, preferentemente, H, y donde X para al menos 75 % molar, más particularmente, al menos 90 % molar, especialmente, al menos 99 % molar de todas las unidades monoméricas **M2**

20

es -O-.

8. El uso como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado por que en el copolímero en bloque **P**, *n* es 10 - 150, más particularmente, 15 - 100, preferentemente, 17 - 70, especialmente, 19 - 45.
9. El uso como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado por que el copolímero en bloque **P** es un copolímero de dibloque que consiste en un bloque **A** y un bloque **B**.
10. El uso como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado por que el aglutinante mineral comprende o consiste en un aglutinante puzolánico y/o hidráulico latente.
11. El uso como se reivindicó en la reivindicación 10, caracterizado por que la composición de aglutinantes tiene 5 - 95 % en peso, más particularmente 15 - 50 % en peso, más preferentemente 20 - 40 % en peso de aglutinante puzolánico y/o hidráulico latente, y además 5 - 95 % en peso, preferentemente 60 - 80 % en peso de aglutinante hidráulico, más particularmente, cemento.
12. El uso como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1 - 11, caracterizado por que el agente de activación comprende un hidróxido de metal álcali,

carbonato de metal álcali y/o sulfato de metal álcali, más particularmente NaOH, KOH, Na₂CO₃ y/o Na₂SO₄.

13. Una composición de aglutinante que comprende al menos un aglutinante mineral, un agente de activación alcalina y un copolímero en bloque **P** como está definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
14. Un método para producir una composición de aglutinantes como se reivindicó en la reivindicación 13, mezclando un aglutinante mineral con un copolímero en bloque **P** como está definido en las reivindicaciones anteriores y con un agente de activación alcalina.
15. Un artículo producido, más particularmente, un constituyente de una construcción, que se puede obtener al curar totalmente una composición aglutinante, tal como se reivindicó en la reivindicación 14, luego de la adición de agua.

Resumen

La invención se refiere a un copolímero en bloque para usar como dispersante para composiciones de aglutinantes minerales, que contienen un agente de activación con álcalis. Dichos copolímeros en bloque comprenden al menos un primer bloque A y al menos un segundo bloque B, el primer bloque A contiene una unidad monomérica M1 y el segundo bloque B contiene una unidad monomérica M2. Una proporción de unidades monoméricas M2, si la hubiera, en el primer bloque A es menor que 25 % molar, en particular menor o igual que 10 % molar, en relación con todas las unidades monoméricas M1 en el primer bloque A, y una proporción de unidades monoméricas M1, si la hubiera, en el segundo bloque B es menor que 25 % molar, en particular menor o igual que 10 % molar, en relación con todas las unidades monoméricas M2 en el segundo bloque B.