

COPOLÍMEROS QUE TIENEN UNIDADES MONOMÉRICAS QUE PORTAN GRUPOS
FÓSFORO

Campo técnico

5

La invención se refiere a un copolímero, especialmente a un dispersante para partículas sólidas, en particular a un dispersante para composiciones aglutinantes minerales. La invención se refiere adicionalmente al uso de un copolímero
10 como dispersante para partículas sólidas, a una composición aglutinante mineral y a un cuerpo formado que se obtiene a partir de esta.

Técnica previa

15

En la industria de la construcción se emplean dispersantes como agentes de reducción de agua o plastificantes para composiciones aglutinantes minerales, por ejemplo hormigón, mortero, cemento, yeso y cal. Los dispersantes son
20 generalmente polímeros orgánicos que se agregan al agua de reposición o se mezclan con las composiciones aglutinantes en forma sólida. De esta manera, es ventajosamente posible alterar ambas la consistencia de la composición aglutinante durante el procesamiento y para alterar las propiedades en el

estado endurecido.

Dispersantes particularmente eficaces conocidos son, por ejemplo, polímeros tipo peine basándose en policarboxilato (PCE). Los polímeros tipo peine de este tipo tienen una estructura de polímero y cadenas laterales unidas a este. Por ejemplo, se describen polímeros correspondientes en EP 1 138 697 A1 (Sika AG).

10 También conocidos como aditivos concretos son las mezclas de copolímeros tal como se menciona, por ejemplo, en EP 1 110 981 A2 (Kao). Las mezclas de copolímero se preparan al convertir monómeros insaturados etilénicamente en una reacción de polimerización libre de radicales, donde la
15 relación molar de los dos monómeros es alterada al menos una vez durante el proceso de polimerización.

En efecto, los polímeros tipo peine de esta clase son efectivos. Especialmente en el caso de las aplicaciones específicas o bajo condiciones de trabajo inusuales, los
20 polímeros tipo peine conocidos no son siempre convincentes. En tales casos, los polímeros tipo peine se pueden combinar, por ejemplo, con más adiciones o utilizar en una dosificación mayor. Sin embargo, las soluciones de este tipo son

generalmente complicadas en su aplicación o son costosas.

Por lo tanto, aún existe la necesidad de dispersantes mejores que no presenten las desventajas mencionadas.

5

Compendio de la invención

Por lo tanto, un fin de la invención es superar las desventajas antemencionadas. Más particularmente, se va a proporcionar un dispersante mejorado, especialmente para
10 partículas sólidas y en particular para composiciones aglutinantes minerales. El dispersante es en particular para permitir la plastificación eficaz y el buen trabajo de composiciones aglutinantes minerales. En particular, el efecto del dispersante es ser mantenido sobre un período
15 máximo de tiempo. Además, lo que se desea es que el dispersante sea producible en una manera muy flexible y controlada.

Sorprendentemente, se ha observado que las características de
20 la reivindicación independientemente 1 pueden lograr este objetivo.

El núcleo de la invención es por consiguiente un copolímero, especialmente un dispersante para partículas sólidas, en

particular un dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que tienen una estructura de polímero y cadenas laterales unidas a este, que comprenden al menos una unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** y al menos una unidad
5 de monómero que porta cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una distribución no aleatoria de las unidades de monómeros **M1** y/o las unidades de monómeros **M2** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero.

10 Tal como se ha mostrado, los copolímeros de este tipo, en comparación con dispersantes conocidos, primero tienen como resultado muy buenos efectos plastificantes en composiciones aglutinantes minerales que están adicionalmente mantenidas durante un período comparativamente más largo. Especialmente
15 por comparación con dispersantes convencionales, los copolímeros de la invención muestran rendimientos de plastificación considerablemente mejores en algunos casos. Además, los copolímeros utilizados de acuerdo con la invención se pueden producir en una manera confiable en una
20 amplia variedad de diferentes modificaciones en métodos eficientes.

Otros aspectos de la invención son la materia de otras reivindicaciones independientes. Modalidades particularmente

preferidas de la invención son la materia de las reivindicaciones dependientes.

FORMAS DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

5

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un copolímero, especialmente un dispersante para partículas sólidas, en particular un dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que tienen una estructura de polímero y cadenas laterales unidas a este, que comprenden al menos una unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** y al menos una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una distribución no aleatoria de las unidades de monómeros **M1** y/o las unidades de monómeros **M2** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero.

Copolímero

Los términos "monómero que porta grupos fósforo" y "unidad de monómero que porta grupos fósforo" significa especialmente monómeros o monómeros polimerizados que tienen al menos un átomo de fósforo. El átomo de fósforo se encuentra preferentemente en el estado de oxidación +III y/o +V. La unidad de monómero que porta grupos fósforo particularmente

comprende un grupo ácido fosfórico y/o un grupo ácido fosfónico. Los grupos ácidos también pueden tomar la forma de aniones en forma desprotonada o de una sal con un contraión o catión. Además del al menos un átomo de fósforo, la unidad de monómero que porta grupos fósforo puede especialmente tener uno o más heteroátomos, uno o más grupos alquileo y/o uno o más grupos de óxido de alquileo. El heteroátomo puede, por ejemplo, ser nitrógeno, que es especialmente parte de un grupo amino y/o amida.

10

En el presente caso se entiende que una "distribución no aleatoria" significa una distribución no estadística de las unidades de monómeros **M1** y/o las unidades de monómeros **M2**. Esto significa que la unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** y/o las unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2** están dispuestas en el copolímero, por ejemplo, en una manera de tipo bloque o alternativo y/o en una estructura de gradiente.

20 La estructura de los copolímeros se puede analizar y determinar, por ejemplo, mediante espectroscopía de resonancia de espín nuclear (espectroscopía de NMR). Por espectroscopía de NMR ^1H y ^{13}C en particular, es posible, en una manera conocida per se, determinar la secuencia de

unidades de monómeros en el copolímero basándose en los efectos del grupo circundante en el copolímero y utilizando evaluaciones estadísticas.

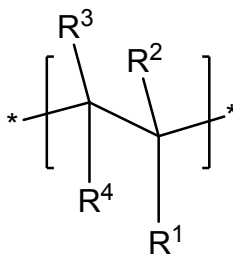
- 5 Preferentemente, la unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** se basa, por ejemplo, en un éster metacrílico, (met)acrilamida, éter de vinilo, éter de alilo, éter de metalilo y/o éter de isoprenilo, donde cada uno comprende un grupo de ácido fosfórico y/o un grupo de ácidos fosfónico.

10

La unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2** incluye especialmente cadenas laterales de óxido de polialquilenos, especialmente cadenas laterales de óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno.

15

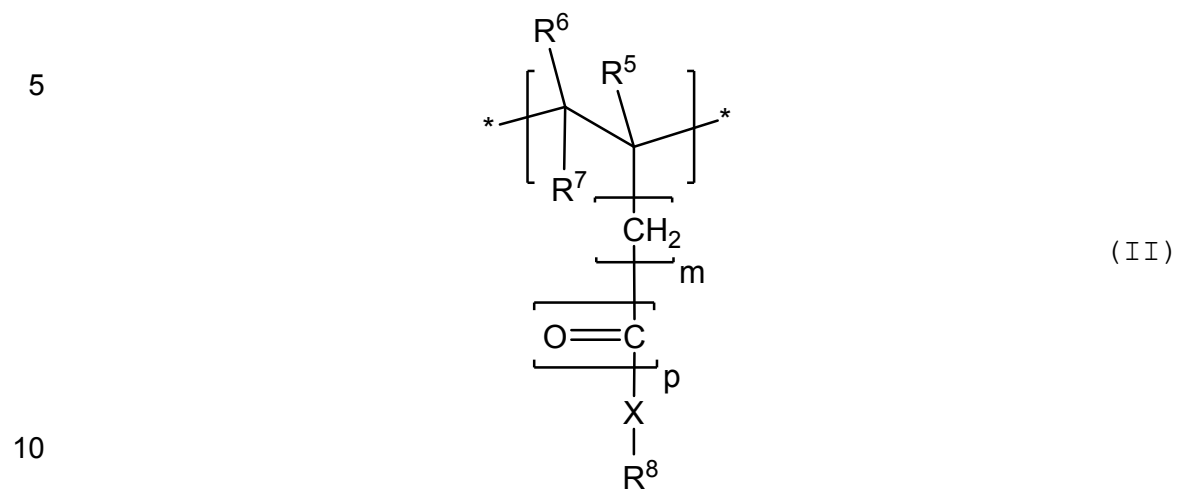
Más particularmente, las unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** tienen una estructura de la fórmula I:



(I)

20

Las unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2** tienen preferentemente una estructura de la fórmula II:

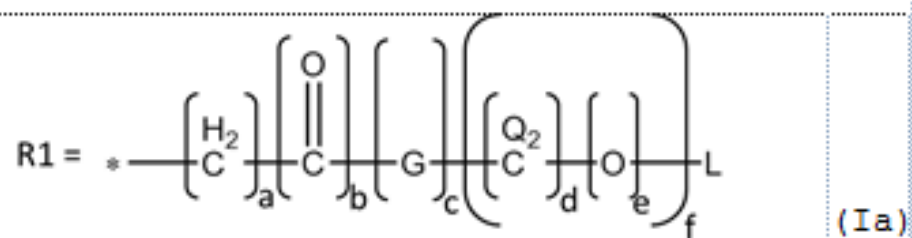


donde

15 R^1 , en cada caso de forma independiente, es un grupo de la fórmula Ia:

20

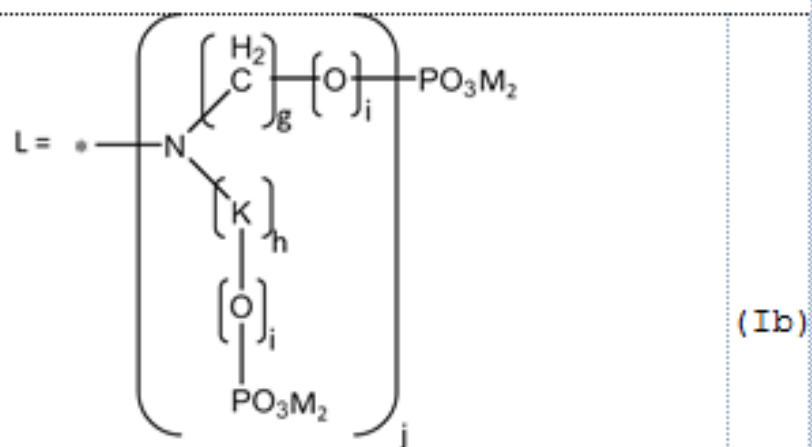
5



10

y L tiene una estructura de la fórmula (Ib):

15



20

donde, en cada caso independientemente, $a = 0-5$; $b = 0$ o 1 ; $c = 0$ o 1 ; $d = 0-5$; $e = 0$ o 1 ; $f = 1-10$; $g = 0-5$; $h = 1-5$; $i = 0$ o 1 ; $j = 0$ o 1 ;

5 y donde G , en cada caso de forma independiente, es $-O-$ o $-NH-$;

y cada Q , independientemente de las otras, es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1-5 átomos de carbono y/o PO_3M_2 ;

10

cada K , independientemente de las otras, es hidrógeno, un enlace químico o un grupo alquileo que tiene 1-3 átomos de carbono;

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

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

20

M , independientemente entre sí, representa H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal di- o trivalente, un ion de amonio o un grupo de amonio

orgánico;

$m = 0, 1 \text{ o } 2,$

5 $p = 0 \text{ o } 1,$

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

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

10

en la que A = alquileo C_2 a C_4 , R^a es H, un grupo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo C_1 a C_{20} ,

y $n = 2-250$, especialmente $10-200$.

15

Una relación molar de las unidades de monómeros **M1** respecto a las unidades de monómeros **M2** se encuentra, de forma ventajosa, en el intervalo de $0.5-6$, especialmente $0.7-4$, preferentemente $0.9-3.8$, adicionalmente con preferencia $1.0-$

20 $3.7 \text{ o } 2-3.5.$

La expresión $-PO_3M_2$ significa un compuesto de la fórmula $-PO(OM)_2$, basada en un grupo de ácido fosfónico.

Para R^1 , es particularmente el caso que $a + b \geq 1$, y especialmente, además, $c = 1$.

En particular, $a \geq 1$ y $b = 0$, y especialmente, además, $c = 1$.

- 5 Preferentemente, $a = 1-2$, $b = 0$ y $c = 1$. También más preferentemente, $a = 0$ y $b \geq 1$, especialmente $a = 0$, $b = 1$ y $c = 1$.

Preferentemente, $d = 1-5$ y/o $f = 1$.

10

En una modalidad ventajosa, en el radical R^1 de la unidad de monómero **M1**, $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $G = -O-$, $d = 1-2$, $Q = H$, $e = 0$ o 1 , $f = 1$ y $j = 0$. En particular, $R^2 = H$ o CH_3 , $R^3 = R^4 = H$. Más preferentemente, $d = 2$. Especialmente de forma

- 15 preferente, en el radical R^1 de la unidad de monómero **M1**, $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $G = -O-$, $d = 1-2$, $Q = H$, $e = 1$, $f = 1$ y $j = 0$ y, en particular, $R^2 = H$ o CH_3 y $R^3 = R^4 = H$.

De manera alternativa, puede ser ventajoso cuando R^1 es -

- 20 $PO(OM)_2$ y/u $-O-PO(OM)_2$. En este caso, $a = 0$, $b = 0$, $c = 0$, $d = 0$, $e = 0$ o 1 , $f = 1$ y $j = 0$. Más particularmente, tal elección de R^1 puede ser ventajosa bajo determinadas circunstancias cuando el copolímero tiene una estructura de gradiente.

En otra modalidad ventajosa, en el radical R^1 de la unidad de monómero **M1**, $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $G = -NH-$, $d = 0-2$, $Q = H$ o CH_3 , $e = 0$, $f = 1$ y $j = 0$. En particular, $R^2 = H$ o CH_3 , $R^3 = R^4$
 5 = H.

Si $j = 1$, preferentemente, $g = 0$, $i = 0$, $h = 1$ y K es $-CH_2-$ o un enlace químico. Además, en este caso, en particular, $e = 0$ y $f = 1$.

10

De estar presente, Q es especialmente hidrógeno y/o un grupo metilo. Más preferentemente, Q es hidrógeno.

El grupo X en las unidades de monómeros ionizable **M2**,
 15 ventajosamente en al menos 75 % molar, particularmente en al menos 90 % molar, especialmente en al menos 95 % molar o al menos 99 % molar de todas las unidades de monómeros **M2**, es $-O-$ (= átomo de oxígeno).

20 De manera beneficiosa, $R^5 = H$ o CH_3 , $R^6 = R^7 = H$ y $X = -O-$. Es posible por lo tanto preparar los copolímeros, por ejemplo, proceder a partir de ésteres (met)acrílicos, éteres vinílicos, éteres (met)alílicos o éteres de isoprenol.

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

- 5 En una modalidad ventajosa adicional, $R^2 = H$, $R^5 = -CH_3$ y $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$.

En otra modalidad ventajosa, $R^2 = R^5 = H$ o $-CH_3$ y $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$.

10

- El radical R^8 en las unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2**, con base en todos los radicales R^8 en las unidades de monómeros, consiste en un óxido de polietileno especialmente hasta cierta medida de al menos 50 % molar, especialmente al menos 75 % molar, preferentemente al menos 95 % molar o al menos 99 % molar. Una proporción de las unidades de óxido de etileno, con base en todas las unidades de óxido de alquileo en el copolímero, es especialmente más de 75 % molar, especialmente más de 90 % molar, 15 preferentemente más de 95 % molar y específicamente 100 % molar. 20

Más particularmente, R^8 esencialmente no tiene grupos hidrofóbicos, especialmente, no tiene óxidos de alquileo con

tres o más átomos de carbono. Esto significa especialmente, que una proporción de los óxidos de alquileo con tres átomos de carbono o más, con base en todos los óxidos de alquileo, es menor que 5 % molar, especialmente, menor que 2 % molar, 5 preferentemente, menor que 1 % molar o menos de 0.1 % molar. En particular, no existen óxidos de alquileo con tres átomos de carbono o más, o la proporción de estos es 0 % molar.

R^a es ventajosamente H y/o un grupo metilo. De forma 10 particularmente ventajosa, A = alquileo C_2 y R^a es H o un grupo metilo.

Más particularmente, el parámetro $n = 10-150$, especialmente $n = 15-100$, preferentemente $n = 17-70$, especialmente $n = 19-15$ 45 o $n = 20-25$. En particular, esto logra excelente efectos de dispersión dentro de los intervalos especificados preferidos.

Se proporciona preferencia particular a copolímeros en los 20 que, para R^1 , $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $G = -O-$, $d = 1-2$, $Q = H$, $e = 0$ o 1 , $f = 1$ y $j = 0$; 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

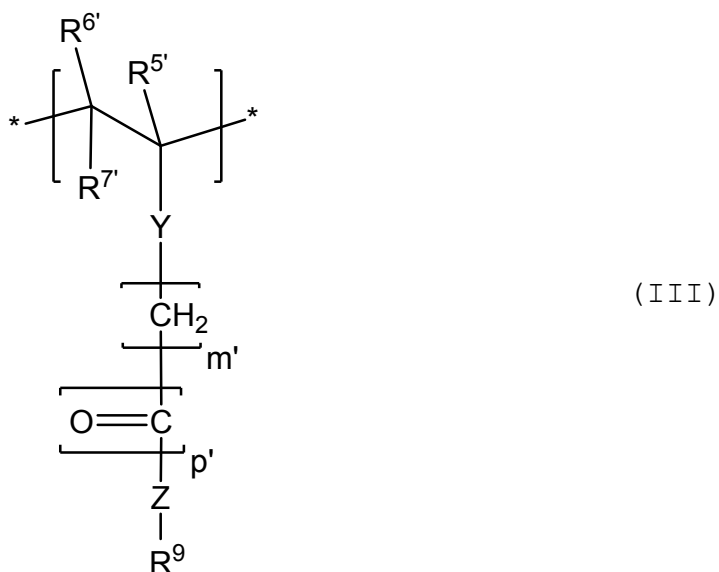
es al menos 75 % molar, particularmente en al menos 90 % molar, especialmente en al menos 99 % molar de todas las unidades de monómeros **M2** es 0.

- 5 Además, puede resultar beneficioso cuando el copolímero comprende al menos una unidad de monómero **MS** adicional que difiere especialmente de forma química de las unidades de monómeros **M1** y **M2**. En particular, puede haber presentes múltiples unidades de monómeros **MS** adicionales diferentes De
- 10 esta manera, es posible modificar adicionalmente las propiedades del copolímero y ajustarlas, por ejemplo, con respecto a las aplicaciones específicas.

De forma particularmente ventajosa, la al menos una unidad de

15 monómero **MS** adicional es una unidad de monómero de fórmula III:

20



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

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

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

10

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, cada uno con 1-20 átomos de C.

15

Ejemplos ventajosos de unidades de monómeros **MS** adicionales son aquellas donde $m' = 0$, $p' = 0$, Z e Y representan un enlace químico, y R^9 es un grupo alquilarilo con 6-10 átomos de carbono.

20

También son adecuadas, especialmente, las unidades de monómeros **MS** adicionales en las que $m' = 0$, $p' = 1$, Y es -O-, Z representa un enlace químico y R^9 es un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono.

También son adecuadas las unidades de monómeros **MS** adicionales donde $m' = 0$, $p' = 1$, Y es un enlace químico, Z es -O- y R^9 es un grupo alquilo y/o un grupo hidroxialquilo
 5 que tienen 1-6 átomos de carbono.

Es particularmente favorable que la al menos una unidad de monómero **MS** adicional consista en estireno, (met)acrilato de hidroxialquilo y/o acetato de vinilo polimerizado,
 10 especialmente, acrilato de hidroxietilo.

En particular, la polidispersidad (= peso molecular promedio en peso M_w /peso molecular promedio en número M_n) del copolímero es < 1.5 , particularmente en el intervalo de 1.0-
 15 1.4, especialmente 1.1-1.3.

Un peso molecular promedio M_w del copolímero general está especialmente en el intervalo de 10'000-150'000 g/mol, de forma ventajosa 12'000-80'000 g/mol, especialmente 12'000-
 20 50'000 g/mol. En el presente contexto, se determinan los pesos moleculares, tales como el peso molecular promedio en peso M_w o peso molecular promedio en número M_n 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.

El copolímero es particularmente un polímero que tiene esencialmente estructura lineal. Esto significa
5 particularmente que todas las unidades de monómeros del copolímero están dispuestas en una cadena de polímeros individual y/o sin ramificar. Específicamente, el copolímero no tiene una estructura con forma de estrella y/o el copolímero no es parte de un polímero ramificado. Más
10 particularmente, el copolímero no es parte de un polímero en el que hay múltiples, especialmente tres o más, cadenas de polímeros que corren en diferentes direcciones unidas a una molécula central.

15 Copolímeros con estructura de gradiente

En una modalidad preferida, el copolímero tiene una estructura de gradiente en al menos una sección **AA** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero con
20 respecto a la unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** y/o con respecto a la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**.

En otras palabras, en el copolímero de la invención, hay un

gradiente de concentración en la al menos una sección **AA** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero con respecto a la unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** y/o con respecto a la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**.

El término "estructura de gradiente" o "gradiente de concentración" en el presente caso es especialmente un cambio continuo en la concentración local de una unidad de monómero en al menos una sección en una dirección a lo largo de la estructura de copolímero. Otro término para "gradiente de concentración" es "pendiente de concentración".

El gradiente de concentración puede, por ejemplo, ser esencialmente constante. Esto corresponde a una disminución o aumento lineal en la concentración local de la unidad de monómero respectiva en al menos una sección **AA** en la dirección de la estructura de copolímero. Sin embargo, es posible que el gradiente de concentración cambie en la dirección de la estructura de copolímero. En este caso, hay una disminución o aumento no lineal en la concentración local de la unidad de monómero respectiva. El gradiente de concentración se extiende especialmente sobre al menos 10, especialmente al menos 14, preferentemente al menos 20 o al

menos 40, unidades de monómeros del copolímero.

Por el contrario, los cambios abruptos o bruscos en la concentración de monómeros tal como ocurre, por ejemplo, en
5 el caso de copolímeros de bloque no son referidos como un gradiente de concentración.

La expresión de "concentración local" en el presente contexto se refiere a la concentración de un monómero particular a un
10 punto dado en la estructura del polímero. En la práctica, la concentración local o la media de la concentración local se puede comprobar, por ejemplo, al determinar las conversiones de monómeros durante la preparación del copolímero. En este caso, se pueden determinar los monómeros convertidos dentro
15 de un período particular. La concentración local promediada corresponde especialmente a la proporción de la fracción molar de un monómero particular convertido dentro del período de tiempo en cuestión respecto a la cantidad molar de los monómeros convertidos dentro del período de tiempo en
20 cuestión.

Las conversiones de los monómeros se pueden determinar en una manera conocida per se, por ejemplo, con la ayuda de cromatografía líquida, especialmente cromatografía líquida de

alto rendimiento (HPLC), y considerar las cantidades de monómeros utilizados. La estructura del copolímero se puede determinar como se establece anteriormente mediante espectroscopía de NMR ^1H y ^{13}C .

5

El copolímero también puede tener más de una sección **AA** que tiene una estructura de gradiente, especialmente dos, tres, cuatro o incluso más secciones **AA**, que están dispuestas en sucesión, por ejemplo. De estar presentes, diferentes
10 estructuras de gradiente o pendientes de concentración pueden estar cada una presentes en las diferentes secciones **AA**.

Preferentemente, en la al menos una sección **AA**, una concentración local de la al menos una unidad de monómero que
15 porta grupos fósforo **M1** aumenta de forma continua a lo largo de la estructura de polímero, mientras una concentración local de la al menos una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2** disminuye de forma continua a lo largo de la estructura del polímero, o viceversa.

20

Una concentración local de la unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** en el primer extremo de la al menos una sección **AA** es especialmente más baja que en el segundo extremo de la sección **AA**, mientras una concentración local de

la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2** en el primer extremo de la sección **AA** es mayor que en el segundo extremo de la sección **AA**, o viceversa.

- 5 Más particularmente, en el caso de una división de la al menos una sección **AA** en 10 subsecciones de igual longitud, la concentración local promediada de la al menos una unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** en las subsecciones respectivas a lo largo de la estructura del polímero aumenta
- 10 en al menos 3, especialmente en al menos 5 u 8, subsecciones sucesivas, mientras que la concentración local promediada de la al menos una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2** en las subsecciones respectivas a lo largo de la estructura del polímero disminuye en al menos 3,
- 15 especialmente en al menos 5 u 8, subsecciones sucesivas o viceversa.

Específicamente, un aumento o disminución en la concentración local promediada de la al menos una unidad de monómero que

20 porta grupos fósforo **M1** en las subsecciones sucesivas es esencialmente constante, mientras que, de forma ventajosa, una disminución o aumento en la concentración local promediada de la al menos una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2** en las subsecciones sucesivas es

esencialmente del mismo modo constante.

En una modalidad ventajosa, la al menos una sección **AA** que tiene la estructura de gradiente, basada en una longitud total de la estructura de polímero, tiene una longitud de al menos 30 %, especialmente al menos 50 %, preferentemente al menos 75 % o 90 %.

De manera ventajosa, la al menos una sección **AA**, basada en una cantidad total de unidades de monómeros en la estructura de polímero, tiene una proporción de al menos 30 %, especialmente al menos 50 %, preferentemente al menos 75 % o 90 %, de unidades de monómeros.

En particular, la al menos una sección **AA**, basada en el peso molecular promedio en peso del copolímero general, tiene una proporción en peso de al menos 30 %, especialmente al menos 50 %, preferentemente al menos 75 % o 90 %.

Por lo tanto, la sección **AA** con el gradiente de concentración o la estructura de gradiente es de importancia particular.

La al menos una sección **AA** que tiene el gradiente de concentración comprende de forma ventajosa 5-70,

especialmente 7-40, preferentemente 10-25, unidades de monómeros **M1** y al menos 5-70, especialmente 7-40, preferentemente 10-25 unidades de monómeros **M2**.

5 Más particularmente, el copolímero consiste en cierta medida en al menos 50 % molar, en particular al menos 75 % molar, especialmente al menos 90 % molar o 95 % molar, de unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** y unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2**.

10

Es ventajoso cuando al menos 30 % molar, especialmente al menos 50 % molar, preferentemente al menos 75 % molar, en particular al menos 90 % molar o al menos 95 % molar, de las unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** se
15 encuentran en la al menos una sección **AA** que tiene una estructura de gradiente.

Asimismo, de forma ventajosa cuando al menos 30 % molar, especialmente al menos 50 % molar, preferentemente al menos
20 75 % molar, en particular al menos 90 % molar o al menos 95 % molar, de las unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2** se encuentran en la al menos una sección que tiene una estructura de gradiente.

Especialmente, de manera preferible, las dos últimas condiciones antemencionadas aplican simultáneamente.

En otra modalidad ventajosa, el copolímero, además de la al
5 menos una sección **AA** que tiene una estructura de gradiente,
tiene una sección **AB** adicional, donde hay esencialmente una
concentración local constante de los monómeros y/o una
distribución estadística o aleatoria de los monómeros durante
toda la sección **AB**. La sección **AB** puede consistir, por
10 ejemplo, en un solo tipo de monómeros o de múltiples
monómeros diferentes en distribución estadística. En la
sección **AB**, sin embargo, no existe especialmente una
estructura de gradiente ni gradiente de concentración a lo
largo de la estructura del polímero.

15

El copolímero puede también tener más de una sección **AB**
adicional, por ejemplo dos, tres, cuatro o incluso más
secciones **AB**, que pueden diferir entre sí desde un punto de
vista químico y/o estructural.

20

Preferentemente, la al menos una sección **AA** se une
directamente a la sección **AB** adicional.

Se ha descubierto que, de manera sorprendente, los

copolímeros de este tipo son incluso más ventajosos bajo algunas circunstancias con respecto al efecto plastificante y el mantenimiento de estos en el tiempo.

- 5 Más particularmente, la sección **AB** adicional comprende unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** y/o unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2**.

Basado en todas las unidades de monómeros presentes allí, la
10 sección **AB** adicional, en una modalidad de la invención, por ejemplo, comprende de forma ventajosa al menos 30 % molar, especialmente al menos 50 % molar, preferentemente al menos 75 % molar, in particular al menos 90 % molar o al menos 95 % molar, de unidades de monómeros que portan grupos
15 fósforo **M1**. Cualquier proporción de unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2** presentes en la sección **AB** adicional es particularmente menor que 25 % molar, especialmente menor que 10 % molar o menor que 5 % molar, basado en todas las unidades de monómeros **M1** en la sección
20 adicional. Más particularmente, no hay unidades de monómeros que portan de cadenas laterales **M2** en la sección adicional **AB**.

En una implementación adicional y particularmente ventajosa

de la invención, la sección **AB** adicional, basada en todas las unidades de monómeros allí presentes, comprende al menos 30 % molar, especialmente al menos 50 % molar, preferentemente al menos 75 % molar, en particular al menos 90 % molar o al menos 95 % molar, de unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2**. En este caso, cualquier proporción de unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** presentes en la sección **AB** adicional es, en particular, menor que 25 % molar, especialmente menor que 10 % molar o menor que 5 % molar, basado en todas las unidades de monómeros **M2** en la sección **AB** adicional. Más particularmente, no hay unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** en la sección **AB** adicional.

Se ha descubierto que es apropiado cuando la sección **AB** adicional comprende un total de 5-70, especialmente 7-40, preferentemente 10-25, unidades de monómeros. Estas son especialmente unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** y/o unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2**.

Una relación de la cantidad de unidades de monómeros en la al menos una sección **AA** que tiene estructura de gradiente respecto a la cantidad de unidades de monómeros en la al menos una sección **AB** adicional que tiene la concentración local esencialmente constante se encuentra ventajosamente en

el intervalo de 99:1-1:99, especialmente 10:90-90:10, preferentemente 80:20-20:80, especialmente 70:30-30:70.

De estar presente, la al menos una unidad de monómero
5 adicional **MS** puede ser parte de al menos una sección **AA** y/o
de la sección **AB** adicional. También es posible que la al
menos una unidad de monómero **MS** adicional sea parte de una
sección adicional del copolímero. Más particularmente,
diferentes unidades de monómeros **MS** adicionales pueden estar
10 presentes en las diferentes secciones.

De estar presente en la al menos una sección **AA**, la al menos
una unidad de monómero **MS** adicional tiene de forma ventajosa
una proporción en la al menos una sección **AA** de 0.001-80 %
15 molar, preferentemente 20-75 % molar, especialmente 30-70 %
molar, basada en todas las unidades de monómeros en la
primera sección **AA**.

De estar presente en la sección **AB** adicional, la al menos una
20 unidad de monómero **MS** adicional tiene especialmente una
proporción en la sección **AB** adicional de 0.001-80 % molar,
preferentemente 20-75 % molar, especialmente 30-70 % molar o
50-70 % molar, basada en todas las unidades de monómeros en
la sección **AB** adicional.

En una modalidad ventajosa, la al menos una unidad de monómero **MS** adicional está presente en la al menos una sección **AA** y/o en la sección **AB** adicional con una proporción de 20-75 % molar, especialmente 30-70 % molar, basado en todas las unidades de monómeros en la sección respectiva.

En una modalidad ventajosa, el copolímero consiste en la al menos una sección **AA**. En otra modalidad ventajosa, el copolímero consiste en la al menos una sección **AA** y la sección adicional **AB**. El último caso en particular tiene como resultado efectos plastificantes muy buenos y duraderos.

Sin embargo, también es posible, por ejemplo, que el copolímero contenga al menos dos secciones **AA** diferentes y/o al menos dos secciones **AB** adicionales diferentes.

Un copolímero particularmente ventajoso tiene al menos una o más de una de las siguientes características:

20

- i) El copolímero consiste en cierta medida en al menos 75 % molar, especialmente al menos 90 % molar o 95 % molar, de unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** y unidades de monómeros que portan cadenas

laterales **M2**;

ii) El copolímero comprende o consiste en al menos una sección **AA** y una sección **AB** adicional;

5

iii) La sección **AB** adicional comprende unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2**, especialmente al menos 50 % molar, preferentemente al menos 75 % molar, en particular al menos 90 % molar o al menos 95 % molar, basada en todas las unidades de monómeros presentes en la sección **AB**. Cualquier proporción de unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** presentes en la sección **AB** adicional es menor que 25 % molar, especialmente menor que 10 % molar o menor que 5 % molar, basado en todas las unidades de monómeros **M2** en la sección **AB** adicional .

10

15

iv) Una relación molar de las unidades de monómeros **M1** respecto a las unidades de monómeros **M2** en el copolímero se encuentra en el intervalo de 0.5-6, preferentemente, 0.8-3.5;

20

v) Para R^1 : $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $G = -O-$, $d = 1-2$, $Q = H$, $e = 0$ o 1 , $f = 1$ y $j = 0$. Más preferentemente, $d = 2$;

vi) R^2 y R^5 son H o CH_3 , preferentemente CH_3 ;

vii) $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$;

5 viii) $m = 0$ y $p = 1$;

ix) $X = -O-$

x) $A =$ alquileo C_2 y $n = 10-150$, preferentemente 15-
10 50;

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

Se prefiere especialmente un copolímero que consiste en las
15 secciones **AA** y **AB** que tiene al menos todas las
características (i)-(iv). Se prefiere más un copolímero con
todas las características (i)-(xi). Se prefiere incluso más
un copolímero que cumple con todas las características (i)-
(xi) en las ejecuciones preferidas en cada caso.

20

Copolímero con estructura de bloque

Igual de ventajoso es un copolímero que comprende al menos un
primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, donde el

primer bloque **A** tiene una unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** de la fórmula I y el segundo bloque **B** tiene una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2** de la fórmula II.

5

Más particularmente, cualquier proporción de las unidades de monómeros **M2** presentes en el primer bloque **A** es menos de 25 % molar, especialmente no más de 10 % molar, con base en todas las unidades de monómeros **M1** en el primer bloque **A**, y en la
10 que cualquier proporción de las unidades de monómeros **M1** presentes en el segundo bloque **B** es menos de 25 % molar, especialmente no más de 10 % molar, con base en todas las unidades de monómeros **M2** en el segundo bloque **B**.

15 Múltiples unidades de monómeros diferentes **M1** de la fórmula I y/o múltiples unidades de monómeros diferentes **M2** de la fórmula II pueden estar presentes en el copolímero de la invención.

20 Las unidades de monómeros **M1** y cualesquiera otras unidades de monómeros en el primer bloque **A** se encuentran especialmente en una distribución estadística o aleatoria. Las unidades de monómeros **M2** y cualesquiera otras unidades de monómeros en el segundo bloque **B** se encuentran del mismo modo especialmente

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
5 componente con distribución monomérica aleatoria.

El al menos un primer bloque **A** comprende de forma ventajosa
5-70, especialmente 7-40, preferentemente 10-25 unidades de
monómeros que portan grupos fósforo **M1** y/o el al menos un
10 segundo bloque **B** comprende 5-70, especialmente 7-50,
preferentemente 20-40, unidades de monómeros que portan
cadenas laterales **M2**.

Preferentemente, cualquier proporción de unidades de
15 monómeros **M2** presentes en el primer bloque **A** es menor que 15
% molar, particularmente menor que 10 % molar, especialmente
menor que 5 % molar o menor que 1 % molar, basado en todas
las unidades de monómeros **M1** en el primer bloque **A**. Además,
cualquier proporción de las unidades de monómeros **M1** presente
20 en el segundo bloque **B** es ventajosamente menor que 15 %
molar, particularmente, menor que 10 % molar, especialmente
menor que 5 % molar o menor que 1 % molar, con base en todas
las unidades de monómeros **M2** en el segundo bloque **B**. De
manera ventajosa, ambas condiciones se completan al mismo

tiempo.

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

Por lo tanto, las unidades de monómeros **M1** y **M2** se encuentran esencialmente separadas en el espacio, lo que beneficia el efecto de dispersión del copolímero de bloque y es ventajoso con respecto al problema del retraso.

El primer bloque **A**, con base en todas las unidades de monómeros en el primer bloque **A**, consiste, en particular y en cierta medida, en al menos 20 % molar, particularmente, al menos 50 % molar, especialmente, al menos 75 % molar o al menos 90 % molar de las unidades de monómeros **M1** de fórmula I. El segundo bloque **B**, con base en todas las unidades de monómeros en el segundo bloque **B**, consiste, de forma ventajosa y en cierta medida, en al menos 20 % molar,

particularmente, al menos 50 % molar, especialmente, al menos 75 % molar o al menos 90 % molar de las unidades de monómeros **M2** de fórmula II.

- 5 Una relación molar de las unidades de monómeros **M1** respecto a las unidades de monómeros **M2** en el copolímero de bloque se encuentra especialmente en el intervalo de 0.5-6, especialmente 0.7-4, preferentemente 0.9-3.8, adicionalmente con preferencia 1.0-3.7 o 2-3.5. Esto logra un efecto de
- 10 dispersión óptimo en composiciones aglutinantes minerales.

Puede además ser ventajoso cuando el copolímero de bloque comprende al menos una unidad de monómero **MS** adicional tal como se describe anteriormente. En particular, puede haber

15 presentes múltiples unidades de monómeros **MS** adicionales diferentes De esta manera, es posible modificar adicionalmente las propiedades del copolímero de bloque y ajustarlas, por ejemplo, con respecto a las aplicaciones específicas.

20

La al menos una unidad de monómero **MS** adicional puede ser parte del primer bloque **A** y/o del segundo bloque adicional **B**. También es posible que la al menos una unidad de monómero **MS** adicional sea parte de un bloque adicional del copolímero de

bloque. Más particularmente, diferentes unidades de monómeros **MS** pueden estar presentes en los diferentes bloques.

De estar presente en el primer bloque **A**, la al menos una
5 unidad de monómero **MS** adicional tiene de forma ventajosa una
proporción en el primer bloque **A** de 0.001-80 % molar,
preferentemente 20-75 % molar, especialmente 30-70 % molar,
basada en todas las unidades de monómeros en el primer bloque
A.

10

De estar presente en el segundo bloque **B**, la al menos una
unidad de monómero **MS** adicional tiene especialmente una
proporción en el segundo bloque **B** de 0.001-80 % molar,
preferentemente 20-75 % molar, especialmente 30-70 % molar o
15 50-70 % molar, basada en todas las unidades de monómeros en
el segundo bloque **B**.

En una modalidad ventajosa, la al menos una unidad de
monómero **MS** adicional está presente en el primer bloque **A** y/o
20 en el segundo bloque **B** con una proporción de 20-75 % molar,
especialmente 30-70 % molar, basado en todas las unidades de
monómeros en el bloque respectivo.

En una modalidad adicional ventajosa, existe al menos un

bloque adicional **C** dispuesto entre el primer bloque **A** y el segundo bloque **B**, que difiere de forma química y/o estructural del primer y el segundo bloque.

5 De manera ventajosa, el al menos un bloque **C** adicional comprende o consiste en unidades de monómeros **MS** tal como se describe anteriormente. Sin embargo, también es posible que unidades de monómeros adicionales estén presentes además de o en lugar de las unidades de monómeros **MS**.

10

Más particularmente, el al menos un bloque adicional **C** consiste, en cierta medida, en al menos 50 % molar, especialmente, al menos 75 % molar, preferentemente, al menos 90 % molar o al menos 95 % molar, de unidades de monómeros

15 **MS**, tal como se describió anteriormente.

En una modalidad particularmente ventajosa, el copolímero de bloque de la invención es un copolímero de dibloque que consiste en un bloque **A** y un bloque **B**.

20

También son adecuados los copolímeros de bloque que contienen al menos dos bloques del primer bloque **A** y/o al menos dos bloques del segundo bloque **B**. Más particularmente, estos son copolímeros de bloque que contienen dos instancias del primer

bloque A y una instancia del segundo bloque B, o copolímeros de bloque que contienen una instancia del primer bloque A y dos instancias del segundo bloque B. Los copolímeros en bloque de este tipo toman la forma, especialmente, de
5 copolímeros de tribloque, copolímeros de tetrabloque o copolímeros de pentabloque, preferentemente, copolímeros de tribloque. Hay uno o dos bloques adicionales presentes en los copolímeros de tetrabloque y los copolímeros de pentabloque, por ejemplo bloques del tipo de bloque **C** tal como se describe
10 anteriormente.

Un copolímero de bloque particularmente ventajoso tiene al menos una o más de una de las siguientes características:

15 i) El bloque **A** tiene 7-40, especialmente 10-25, unidades de monómeros **M1** y el bloque **B** tiene 7-50, especialmente 20-40 unidades de monómeros **M2**.

ii) El primer bloque **A**, con base en todas las unidades de
20 monómeros en el primer bloque **A**, consiste en cierta medida en al menos 75 % molar, preferentemente al menos 90 % molar, de las unidades de monómeros **M1** de fórmula I;

iii) El segundo bloque **B**, con base en todas las unidades

de monómeros en el segundo bloque **B**, consiste en cierta medida en al menos 75 % molar, preferentemente, al menos 90 % molar, de las unidades de monómeros **M2** de la fórmula II;

5

iv) Una relación molar de las unidades de monómeros **M1** respecto a las unidades de monómeros **M2** en el copolímero de bloque se encuentra en el intervalo de 0.5-6, preferentemente 0.8-3.5;

10

v) Para R^1 : $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $G = -O-$, $d = 1-2$, $Q = H$, $e = 0$ o 1 , $f = 1$ y $j = 0$. Más preferentemente, $d = 2$;

vi) R^2 y R^5 son H o CH_3 , preferentemente CH_3 ;

15

vii) $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$;

viii) $m = 0$ y $p = 1$;

20

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 que consiste en los bloques A y B que tiene al menos todas las características (i)-(iv). Se prefiere más un copolímero de
 5 dibloque con todas las características (i)-(xi). Se prefiere incluso más un copolímero de dibloque que cumple con todas las características (i)-(xi) en las ejecuciones preferidas en cada caso.

10

También es ventajoso un copolímero de tribloque que consiste en los bloques **A**, **B** y **C**, especialmente, en la secuencia A-C-B, donde el copolímero de tribloque tiene al menos todas las características (i)-(iv). Se prefiere más un copolímero de
 15 tribloque con todas las características (i)-(xi). Se prefiere incluso más un copolímero de tribloque que cumple con todas las características (i)-(xi) en las ejecuciones preferidas en cada caso. De manera favorable, el bloque **C** comprende las unidades de monómeros **MS** tal como se describe anteriormente,
 20 o el bloque **C** consiste de estas.

En una modalidad específica, estos copolímeros de dibloque o copolímeros de tribloque también incluyen, en el bloque **A** y **B**, adicionalmente una unidad de monómero **MS** adicional tal

como se describe anteriormente, especialmente una unidad de monómero **MS** adicional de la fórmula III.

Preparación de copolímeros

- 5 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un proceso para preparar un copolímero, especialmente un copolímero tal como se describe anteriormente, donde los monómeros que portan grupos fósforo **m1** y los monómeros que portan cadenas laterales **m2** se polimerizan juntos para formar
- 10 una distribución no aleatoria de los monómeros que portan grupos fósforo **m1** y/o los monómeros que portan cadenas laterales **m2**.

Los monómeros que portan grupos fósforo **m1**, al completar la

15 polimerización, corresponden a las unidades de monómeros que portan grupos fósforo **M1** antemencionadas del copolímero. Los monómeros que portan cadenas laterales **m2**, al completar la polimerización, se corresponden de igual manera a las unidades de monómero que porta cadenas laterales **M2**

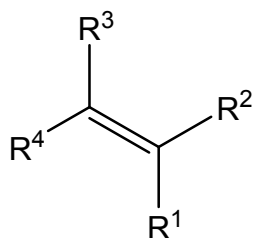
20 antemencionadas.

Los monómeros que portan cadenas laterales **m2** incluyen especialmente cadenas laterales de óxido de polialquileno, preferentemente cadenas laterales de óxido de polietileno y/u

óxido de polipropileno.

Los monómeros que portan grupos fósforo **m1** se basan, por ejemplo, en un éster (met)acrílico, (met)acrilamida, éter de
 5 vinilo, éter de alilo, éter de metalilo y/o éter de isoprenilo, donde cada uno comprende un grupo de ácido fosfórico y/o un grupo de ácidos fosfónico.

Más particularmente, los monómeros ionizables **m1** tienen una
 10 estructura de la fórmula IV:

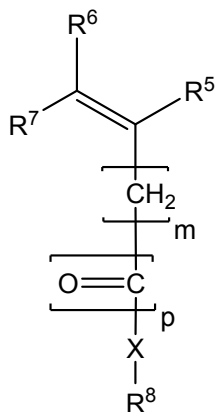


(IV)

15

Los monómeros que portan cadenas laterales **m2** preferentemente tienen una estructura de la fórmula V:

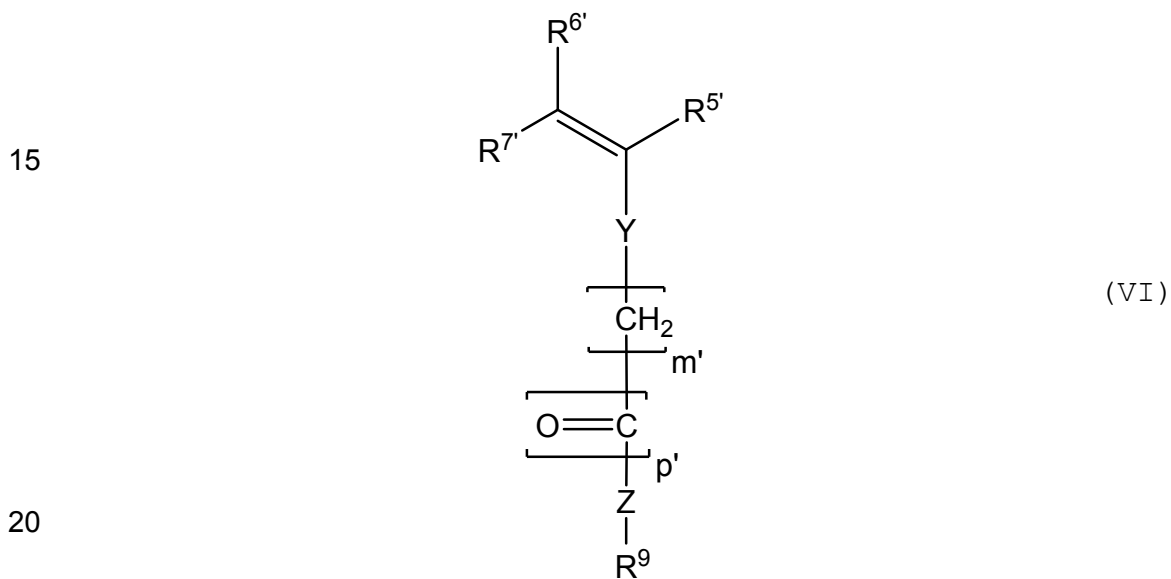
20



(V)

5 donde los grupo R^1 - R^8 y X y los parámetros m y p están
definidos tal como se describe anteriormente con relación con
el copolímero.

En una modalidad ventajosa adicional, existe al menos un
10 monómero **ms** adicional presente durante la polimerización, que
está polimerizado y esto es especialmente un monómero de la
fórmula VI:



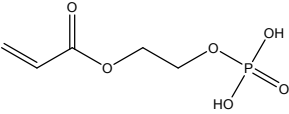
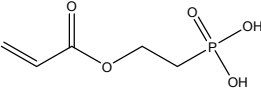
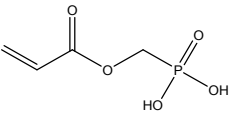
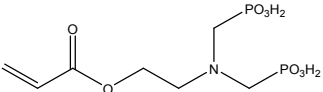
donde $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, R^9 Y, Z, m' y p' son tal como se
definieron anteriormente.

En particular, el monómero que porta grupos fósforo **m1** se selecciona de uno o más de los siguientes compuestos:

5

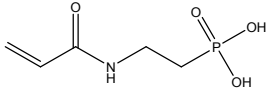
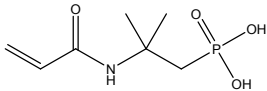
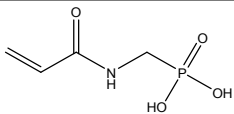
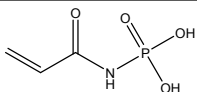
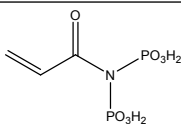
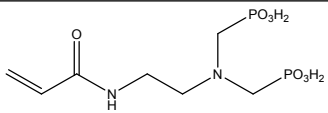
10

15

Acrilatos		
n.º	Número CAS	Compuesto
1	87243-98-9	
2	32120-16-4	
3	87243-96-7	
4	245726-56-1	

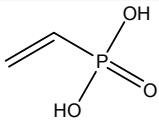
20

Metacrilatos		
n.º	Número CAS	Compuesto
5	5	24599-21-1
	6	80730-17-2
10	7	87243-97-8
	8	83622-28-0
15	9	1279116-03-8

Acrilamidas		
n.º	Número CAS	Compuesto
5	10 518991-75-8	
	11 88701-03-5	
10	12 151752-38-4	
	13 863207-64-1	
15	14 863207-65-2	
	15 199675-21-3	

Metacrilamidas		
n.º	Número CAS	Compuesto
5	16	45028-94-2
	17	109421-20-7
10	18	89182-83-2
	19	1231206-34-0
15	20	45028-94-2
	21	109421-20-7

20

Varios		
n.º	Número CAS	Compuesto
22	176-03-8	

Son especialmente preferidos los compuestos números 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 11, 16 y 17. Los acrilatos y/o metacrilatos son muy particularmente ventajosos. Especialmente los compuestos
5 números 1, 2, 5 y 6.

El copolímero es especialmente preparado por una polimerización viva libre de radicales.

10 Una polimerización de radicales libres puede básicamente dividirse en tres etapas: inicio, crecimiento y terminación.

La "polimerización viva de radicales libres" también es referida como "polimerización controlada de radicales libres"
15 y es conocida per se por el experto en la técnica en otros contextos. El término comprende procesos de crecimiento de cadena en el que esencialmente no ocurre ninguna reacción de terminación de cadena (transferencia y terminación). La polimerización viva de radicales libres por lo tanto procede
20 esencialmente en la ausencia de transferencia irreversible o reacciones de terminación. Estos criterios se pueden lograr por ejemplo, cuando el iniciador de polimerización ya fue utilizado en una etapa muy temprana durante la polimerización y hay intercambio entre las especies de diferente reactividad

que procede al menos tan rápidamente como la propagación de cadena en sí. La cantidad de extremos de cadena activa permanece especialmente constante durante la polimerización. Esto permite el crecimiento esencialmente simultáneo de las

5 cadenas que continúa sobre todo el proceso de polimerización. Esto tiene como resultado, de forma correspondiente, una distribución de peso molecular o polidispersidad.

En otras palabras, la polimerización controlada de radicales

10 libres o polimerización viva de radicales libres es particularmente notable para la terminación reversible o incluso ausente o las reacciones de transferencia. Luego del inicio, los sitios activos por consiguiente se conservan durante toda la reacción. Todas las cadenas de polímeros se

15 forman (inician) de forma simultánea y crecen de forma continua durante todo el tiempo. La funcionalidad de radicales libres del sitio activo idealmente aun se conserva luego de la conversión completa de los monómeros que se van a polimerizar. Esta propiedad excepcional de las

20 polimerizaciones controladas permite la preparación de estructuras bien definidas tal como copolímeros de bloque o de gradiente a través de la adición secuencial de diferentes monómeros.

Por el contrario, en la polimerización libre de radicales convencional tal como se describe, por ejemplo, en EP 1 110 981 A2 (Kao), todas las tres etapas (inicio, crecimiento y terminación) proceden en paralelo. La vida de cada una de las

5 cadenas de crecimiento activas es muy corta y la concentración de monómero durante el crecimiento de la cadena de una cadena permanece esencialmente constante. Las cadenas de polímeros formadas de esta manera no tienen ningún centro activo adecuado para la adición de monómeros adicionales. Por

10 lo tanto, este mecanismo no permite ningún control durante la estructura de los polímeros. La preparación de las estructuras de gradiente o de bloque por medios de polimerización libre de radicales convencional por lo tanto típicamente no es posible (ver, por ejemplo,

15

"Polymere: Synthese, Synthese und Eigenschaften" [Polymers: Synthesis, Synthesis and Properties]; autores: Koltzenburg, Maskos, Nuyken; Verlag: Springer Spektrum; ISBN: 97-3-642-34772-6 y "Fundamentals of Controlled/living Radical

20 Polymerization"; editorial: Royal Society of Chemistry; editores: Tsarevsky, Sumerlin; ISBN: 978-1-84973-425-7).

Por lo tanto, existe una clara distinción de "polimerización viva libre de radicales" de la "polimerización libre de

radicales" convencional o la polimerización libre llevada a cabo en una manera no viva o no controlada.

La polimerización se efectúa preferentemente mediante
5 polimerización de transferencia de cadena reversible por
adición y fragmentación (RAFT), polimerización mediada por
nitróxido (NMP) y/o polimerización radical de transferencia
de átomos (ATRP).

10 En la polimerización de transferencia de cadena reversible
por adición y fragmentación, el control sobre la
polimerización se logra mediante una reacción de
transferencia de cadena reversible. Específicamente, una
cadena de radicales libres en crecimiento agrega a lo que se
15 llama un agente RAFT, que lleva a la formación de un radical
libre intermedio. El agente RAFT luego se fragmenta, de
manera que reforma otro agente RAFT y un radical libre
disponible para propagación. De esta manera, la probabilidad
de la propagación se distribuye de forma uniforme sobre todas
20 las cadenas. La longitud de cadena promedio del polímero
formado es proporcional a la concentración del agente RAFT y
a la conversión de la reacción. Los agentes RAFT utilizados
son especialmente compuestos de azufre orgánicos.
Particularmente adecuados son los ditioésteres,

ditiocarbamatos, tritioarbonatos y/o xantatos. La polimerización se puede iniciar en una manera convencional por medio de iniciadores o autoiniciación térmica.

- 5 En la polimerización mediada por nitróxido, los nitróxidos reaccionan de forma reversible con el extremo de la cadena activo para formar lo que se llama una especie durmiente. El equilibrio entre los extremos de cadena activo e inactivo se encuentra fuertemente hacia el lado de la especie durmiente,
- 10 lo cual significa que la concentración de las especies activas es muy baja. Por lo tanto se minimiza la probabilidad de que dos cadenas activas se encuentren y terminen. Un ejemplo de un agente NMP adecuado es N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO).

15

- En la polimerización radical por transferencia de átomos (ATRP), la concentración de radicales libres es disminuida por la adición de un complejo de metal de transición y un agente de control (a base de halógeno) a tal punto que las
- 20 reacciones de terminación de cadena, tal como la desproporción o recombinación, están muy suprimidas sustancialmente.

En el presente contexto, se ha descubierto que la

polimerización de transferencia de cadena reversible por adición y fragmentación (RAFT) es particularmente preferible.

El iniciador utilizado para la polimerización es más
5 preferentemente un compuesto azo y/o un peróxido como
iniciador libre de radicales, que puede ser al menos un
representativo que se selecciona del grupo que consiste en
peróxido de dibenzoilo (DBPO), peróxido de di-terc-butilo,
peróxido de diacetilo, azobisisobutironitrilo (AIBN),
10 diclorhidrato de α,α' -azodiisobutiramidina (AAPH) y/o
azobisisobutiramidina (AIBA).

Si la polimerización se efectúa en una solución acuosa o en
agua, se utiliza de forma ventajosa diclorhidrato de α,α' -
15 azodiisobutiramidina (AAPH) como iniciador.

Para el control de la polimerización, en particular, se
utiliza uno o más representativos del grupo que consiste en
ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y/o xantatos.

20

También se ha descubierto que es ventajoso cuando la
polimerización se efectúa al menos parcialmente,
preferentemente en su totalidad, en una solución acuosa.

Más particularmente, durante la polimerización, una relación molar de monómeros que portan grupos fósforo libres **m1** respecto a los monómeros que portan cadenas laterales **m2** es al menos temporalmente alterada.

5

Específicamente, la alteración de la relación molar incluye una alteración por etapas y/o continua. Por lo tanto es posible formar, en una manera eficientemente controlable, una estructura de bloque y/o un gradiente de concentración o una

10 estructura de gradiente.

Opcionalmente, durante la polimerización, se efectúa un cambio continuo o un cambio por etapas en la relación molar de los monómeros que portan grupos fósforo libres **m1** respecto

15 a los monómeros que portan cadenas laterales **m2**. El cambio por etapas es especialmente efectuado antes de que el cambio continuo sea llevado a cabo. De esta manera, por ejemplo, se obtiene un copolímero que comprende dos o más secciones que tienen diferente estructura.

20

Para la formación de copolímeros que tienen estructuras de bloque y/o de gradiente, los monómeros que portan grupos fósforo **m1** y los monómeros que portan cadenas laterales **m2** son preferentemente al menos parcialmente agregados en

diferentes momentos.

En una modalidad preferida adicional, en la polimerización, en una primera etapa a), una parte de los monómeros que
5 portan grupos fósforo **m1** se convierte o polimeriza y, luego de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los aun no convertidos monómeros que portan grupos fósforo **m1** se polimerizan junto con los monómeros que portan cadenas laterales **m2**. La etapa a) es especialmente efectuada
10 esencialmente en la ausencia de monómeros que portan cadenas laterales **m2**.

De esta manera, en una manera simple y económica, se puede preparar un copolímero que tiene una sección que consiste
15 esencialmente de monómeros que portan grupos fósforo polimerizados **m1** seguida por una sección que tiene estructura de gradiente.

De acuerdo con una modalidad muy particularmente preferida,
20 en la polimerización, en una primera etapa a), una parte de los monómeros que portan cadenas laterales **m2** se convierte o polimeriza y, luego de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los aun no convertidos monómeros que portan cadenas laterales **m2** se polimerizan junto con los

monómeros que portan grupos fósforo **m1**. La etapa a) es especialmente efectuada esencialmente en la ausencia de monómeros que portan grupos fósforo **m1**.

- 5 De esta manera, por ejemplo, en una manera simple y económica, se puede preparar un copolímero que tiene una sección que consiste esencialmente de monómeros que portan cadenas laterales polimerizados **m2** seguida por una sección que tiene estructura de gradiente.

10

Es ventajoso aquí llevar a cabo los pasos a) y b) en sucesión inmediata. De esta manera, es posible mantener la reacción de polimerización en las etapas a) y b) al mejor grado posible.

- 15 La polimerización en la etapa a) es especialmente llevada a cabo hasta que 0.1-100 % molar, especialmente 1-95 % molar, preferentemente 10-90 % molar, en particular 25-85 % molar de los monómeros que portan grupos fósforo **m1** o de los monómeros que portan cadenas laterales **m2** hayan sido convertidos o
- 20 polimerizados.

La conversión de los monómeros **m1** y **m2** o el progreso de la polimerización se puede monitorear en una manera conocida per se, por ejemplo, con la ayuda de cromatografía líquida,

especialmente cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés).

Más particularmente, el copolímero consiste en cierta medida en al menos 50 % molar, en particular al menos 75 % molar, especialmente al menos 90 % molar o 95 % molar, de monómeros que portan grupos fósforo **m1** y monómeros que portan cadenas laterales **m2**.

- 10 El copolímero puede prepararse en forma líquida o sólida. Mas preferentemente, el copolímero está presente como un constituyente de una solución o dispersión, donde una proporción del copolímero es especialmente 10-90 % en peso, preferentemente 25-65 % en peso. Esto significa que el
- 15 copolímero se puede agregar, por ejemplo, muy eficientemente a composiciones aglutinantes. Si el copolímero se está preparando en solución, especialmente en solución acuosa, es adicionalmente posible dispensar con procesamiento adicional.
- 20 De acuerdo con otra modalidad ventajosa, un copolímero se prepara en el estado sólido de la materia, especialmente en la forma de un polvo, en la forma de gránulos y/o láminas. Esto especialmente simplifica el transporte de los copolímeros. Soluciones o dispersiones de los copolímeros se

pueden convertir al estado sólido de materia, por ejemplo, mediante secado por pulverización.

De acuerdo con el régimen de reacción, es posible mediante el
5 proceso de la invención preparar polímeros que tienen una estructura dada o bien definida en una manera controlada. Más particularmente, por ejemplo, se pueden obtener los copolímeros que tienen estructura de bloque y/o copolímeros que tienen estructura de gradiente.

10

Preparación de copolímeros con estructura de gradiente

El siguiente procedimiento ha resultado ser particularmente preferible para la preparación de copolímeros que comprenden
15 una estructura de gradiente: en una primera etapa a), al menos una parte de los monómeros que portan cadenas laterales **m2** se reacciona o se polimeriza y, luego de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los monómeros que portan grupos fósforo **m1** se polimerizan junto
20 con monómeros que portan cadenas laterales aun sin convertir **m2**. La etapa a) es efectuada en particular en la ausencia de monómeros que portan grupos fósforo **m1**.

También es posible, en una primera etapa a), reaccionar o

polimerizar al menos una parte de los monómeros que portan grupos fósforo **m1** y, luego de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), polimerizar los monómeros que portan cadenas laterales **m2**, opcionalmente
5 junto con cualquiera de los monómeros que portan grupos fósforos aun no convertidos **m1**. La etapa a) es efectuada en particular en la ausencia de monómeros que portan cadenas laterales **m2**.

10 Más particularmente, mediante el proceso anterior, es posible en una manera eficiente y económica preparar los copolímeros que tienen una sección que consiste esencialmente de monómeros que portan cadenas laterales polimerizadas **m2** seguido por una sección con estructura de gradiente.

15

La polimerización en la etapa a) es especialmente llevada a cabo hasta que 1-74 % molar, preferentemente 10-70 % molar, en particular 25-70 % molar, especialmente 28-50 % molar o 30-45 % molar, de los monómeros que portan cadenas laterales
20 **m2** o de los monómeros que portan grupos fósforo **m1** hayan sido convertidos o polimerizados.

En una modalidad ventajosa adicional, en la etapa a) y/o en la etapa b), existe al menos un monómero polimerizable

adicional **ms** de la fórmula VI tal como se describe anteriormente. El al menos un monómero polimerizable adicional **ms** en este caso se polimeriza especialmente junto con el monómero **m1** y/o el monómero **m2**.

5

De manera alternativa, es posible, además de la etapa a) y la etapa b), proveer una etapa adicional c) para la polimerización de al menos un monómero polimerizable adicional **ms**. De esta forma, es posible preparar un
10 copolímero que tiene una sección **C** adicional. Más particularmente, la etapa c) se puede llevar a cabo entre la etapa a) y la etapa b) a tiempo. Por lo tanto, la sección adicional **C** se dispone entre las secciones **AA** y **AB** en el espacio.

15

De manera alternativa, es posible llevar a cabo la etapa c) antes o después de las etapas a) y b). Por lo tanto, la sección **C** adicional se puede disponer luego de la sección **AA** o antes de la sección **AB**.

20

Las proporciones, relaciones y configuraciones ventajosas de los monómeros **m1**, **m2**, **ms** y de cualesquiera monómeros adicionales corresponden a las proporciones, relaciones y configuraciones ya citadas anteriormente, que se han descrito

en relación con las unidades de monómeros **M1**, **M2** y **MS**.

Preparación de un copolímero con estructura de bloque

5 El siguiente procedimiento ha resultado ser particularmente preferible para la preparación de copolímeros que comprenden una estructura de bloque: en una primera etapa a), al menos una parte de los monómeros que portan cadenas laterales **m2** se reacciona o se polimeriza y, luego de lograr una conversión
10 predeterminada, en una segunda etapa b), los monómeros que portan grupos fósforo **m1** se polimerizan, opcionalmente junto con cualesquiera monómeros que portan cadenas laterales aun sin convertir **m2**. La etapa a) es efectuada en particular en la ausencia de monómeros que portan grupos fósforo **m1**.

15

La polimerización en la etapa a) es especialmente llevada a cabo hasta que 75-95 % molar, preferentemente 85-95 % molar, especialmente 86-92 % molar, de los monómeros **m2** originalmente cargados se hayan convertido/polimerizado.

20

Más particularmente, la polimerización en la etapa b) es llevada a cabo de forma correspondiente hasta que 75-95 % molar, especialmente 80-92 % molar, de los monómeros **m1** originalmente cargados se hayan convertido/polimerizado.

La secuencia de las etapas a) y b) puede, sin embargo, en principio también ser cambiada.

- 5 De manera alternativa, es posible, además de la etapa a) y la etapa b), proveer una etapa adicional c) para la polimerización de al menos un monómero polimerizable adicional **ms**. De esta forma, es posible preparar un copolímero de bloque que tiene un bloque **C** adicional. Más
- 10 particularmente, la etapa c) se lleva a cabo entre la etapa a) y la etapa b) a tiempo. Por lo tanto, el bloque **C** adicional se dispone entre los bloques **A** y **B** en el espacio.

- Las proporciones, relaciones y configuraciones ventajosas de
- 15 los monómeros **m1**, **m2**, **ms** y de cualesquiera monómeros adicionales corresponden a las proporciones, relaciones y configuraciones ya citadas anteriormente, que se han descrito en relación con las unidades de monómeros **M1**, **M2** y **MS**.

20 Usos de los copolímeros.

La presente invención se refiere además al uso de un copolímero tal como se describe anteriormente como dispersante para partículas sólidas.

El término "partículas sólidas" significa partículas compuestas de materiales inorgánicos y/u orgánicos. En particular, estas son partículas inorgánicas y/o minerales.

5

De forma particularmente ventajosa, el copolímero se utiliza como dispersante para las composiciones aglutinantes minerales. El copolímero se puede utilizar especialmente para plastificación, reducción de agua y/o mejora de la capacidad
10 de trabajo de una composición aglutinante mineral.

Más particularmente, el copolímero se puede utilizar para extender la capacidad de trabajo de una composición aglutinante mineral.

15

El copolímero puede además ser utilizado para aumentar la adhesión de una composición aglutinante mineral, especialmente en el estado curado, en un cuerpo metálico y/o un sustrato metálico. El cuerpo metálico o el sustrato
20 metálico es especialmente un cuerpo que consiste en acero y/o hierro en la superficie. Esto puede ser, por ejemplo, una construcción de una estructura construida, por ejemplo una construcción de un edificio o una construcción de un puente. Se ha descubierto que, de manera sorprendente, las

composiciones aglutinantes minerales que comprenden un copolímero de la invención tienen mejor adhesión en los cuerpos metálicos y/o sustratos metálicos que una composición aglutinante mineral análoga que no comprende un copolímero de la invención.

La presente invención también hace referencia adicionalmente a una composición aglutinante mineral que comprende al menos un copolímero, tal como se describió anteriormente.

10

La composición aglutinante mineral comprende al menos un aglutinante mineral. Se entiende que la expresión "aglutinante mineral" significa un aglutinante que reacciona en presencia de agua en una reacción de hidratación para proporcionar hidratos sólidos o fases hidrato. Por ejemplo, este puede ser un aglutinante hidráulico (por ejemplo, cemento o cal hidráulica), un aglutinante latentemente hidráulico (por ejemplo, escoria), un aglutinante puzolánico (por ejemplo, ceniza volante) o un aglutinante no hidráulico (yeso o cal blanca).

20

Más particularmente, el aglutinante mineral o la composición mineral comprenden un aglutinante mineral, particularmente, cemento. Se proporciona preferencia particular a un cemento

que tiene un contenido de clinker de cemento de ≥ 35 % en peso. Más particularmente, el cemento es del tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V (de acuerdo con el estándar EN 197-1). Una proporción del aglutinante hidráulico en el

5 aglutinante mineral general es de forma ventajosa al menos 5% en peso, especialmente al menos 20 % en peso, preferentemente al menos 35 % en peso, especialmente al menos 65 % en peso. En una modalidad favorable adicional, el aglutinante mineral consiste, en cierta medida, en ≥ 95 % en peso de aglutinante

10 hidráulico, más especialmente, de cemento o clinker de cemento.

De manera alternativa, puede ser ventajoso cuando el aglutinante mineral o la composición aglutinante mineral

15 comprenden o consisten en otros aglutinantes. Estos son especialmente aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Los aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos adecuados son, por ejemplo, escoria, ceniza volante y/o polvo de sílice. La composición

20 aglutinante puede asimismo comprender sustancias inertes, por ejemplo, caliza, harinas de cuarzo y/o pigmentos. En una modalidad ventajosa, el aglutinante mineral contiene 5-95 % en peso, especialmente 5-65 % en peso, más preferentemente 15-35 % en peso, de aglutinantes puzolánicos y/o latentemente

hidráulicos. Aglutinantes latentemente hidráulicos y/o puzolánicos ventajosos son la escoria y/o la ceniza volante.

- En una modalidad particularmente preferida, el aglutinante mineral comprende un aglutinante hidráulico, especialmente cemento o clinker de cemento, y un aglutinante latentemente hidráulico y/o puzolánico, preferentemente, escoria y/o ceniza volante. La proporción del aglutinante latentemente hidráulico y/o puzolánico en este caso es, más preferentemente 5-65 % en peso, más preferentemente 15-35 % en peso, mientras que al menos 35 % en peso, especialmente, al menos 65 % en peso del aglutinante hidráulico se encuentra presente.
- 15 Preferentemente, la composición aglutinante mineral es un mortero o una composición de hormigón.

- La composición aglutinante mineral es especialmente una composición aglutinante mineral que se puede trabajar y/o una que está hecha con agua.

Una relación en peso de agua respecto al aglutinante en la composición aglutinante mineral está preferentemente en el intervalo de 0.25-0.7, particularmente, 0.26-0.65,

preferiblemente, 0.27-0.60, especialmente, 0.28-0.55.

El copolímero se utiliza de forma ventajosa con una proporción de 0.01-10 % en peso, especialmente 0.1-7 % en
5 peso o 0.2-5 % en peso, basado en el contenido de aglutinante.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un cuerpo formado, especialmente un constituyente de una
10 estructura construida, que se puede obtener al curar una composición aglutinante mineral que comprende un copolímero tal como se describió anteriormente luego de la adición de agua. Una estructura construida puede, por ejemplo, ser un puente, un edificio, un túnel, una autopista o una pista de
15 aterrizaje.

La invención se refiere además a una estructura laminar que comprende un cuerpo metálico y/o un sustrato metálico y una composición aglutinante mineral que comprende un copolímero
20 de la invención. La composición aglutinante mineral es especialmente al menos en parte en contacto directo con el cuerpo metálico y/o el sustrato metálico. El cuerpo metálico o el sustrato metálico es especialmente un cuerpo que consiste de acero y/o hierro en la superficie, por ejemplo

una construcción de una estructura construida, por ejemplo, una construcción de edificio o una construcción de puente. La composición aglutinante mineral en la presente se encuentra en el estado viscoso o curado.

5

Más modalidades ventajosas de la invención serán evidentes a partir de los ejemplos de funcionamiento a continuación.

Ejemplos de funcionamiento

10

1. Ejemplos de preparación

1.1 Copolímero CP1

15 Para la preparación de un copolímero de bloque mediante polimerización de RAFT, 28.74 g de metacrilato de metoxipoli-etilenglicol 1000 al 50 % se pesó en un matraz de 3 cuellos y luego se diluyó con 12.59 g de H₂O. Una corriente de nitrógeno suave se introdujo en la solución. La mezcla de
20 reacción se calentó a 80°C. En cuanto se logró la temperatura, se agregó 0.252 g de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico. Luego de 10 minutos, se agregó 0.045 g de AIBN. De allí en más la conversión se determina de forma regular por medio de HPLC. En cuanto la conversión, basada en

metacrilato de metoxi-polietilenglicol, ha alcanzado alrededor de 90 %, se agregó 10.71 g de ácido MAPC-1-fosfónico (CAS: [87243-97-8]). La mezcla de reacción se deja agitar durante unas 3 horas adicionales. Luego de que se
5 enfría, lo que resta es una solución rojiza de alrededor de 40 %. Se hace referencia al copolímero obtenido de este modo en adelante como copolímero **CP1**.

El copolímero obtenido de este modo es denominado como
10 polímero **CP1** y, debido a la conversión virtualmente completa del metacrilato de polietilenglicol de metoxi (90 % molar), tiene una estructura de bloque en el que las unidades de monómero que porta cadenas laterales (metacrilato de polietilenglicol de metoxi) están presentes en un primer
15 bloque y las unidades de monómero que contienen fósforo (ácido MAPC-1-fosfónico) separado esencialmente de forma espacial en un segundo bloque.

1.2 Copolímero **CP2**

20

Para la preparación de un copolímero de bloque adicional mediante polimerización de RAFT, 28.74 g de metacrilato de metoxi-polietilenglicol 1000 al 50 % se pesó en un matraz de 3 cuellos y se diluyó con 12.59 g de H₂O. Una corriente de

nitrógeno suave se introdujo en la solución. La mezcla de reacción se calentó a 80°C. En cuanto se logró la temperatura, se agregó 0.252 g de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico. Luego de 10 minutos, se agregó 0.045 g de AIBN. De allí en más la conversión se determina de forma regular por medio de HPLC. En cuanto la conversión, basada en metacrilato de metoxi-polietilenglicol, había alcanzado alrededor de 90 %, se agregó 7.5 g de metacrilato de 2-(fosfonooxi)etilo (CAS: [24599-21-1]). La mezcla de reacción se deja agitar durante unas 3 horas adicionales. Luego de que se enfría, lo que resta es una solución rojiza de alrededor de 40 %.

El copolímero obtenido de este modo es denominado como polímero **CP2** y de igual modo tiene una estructura de bloque.

1.3 Copolímero R

Para la preparación de un polímero comparativo, se carga inicialmente un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, sistema agitador, termómetro y un tubo de entrada de gas inerte con 57.4 g de metacrilato de metoxi-polietilenglicol 1000 al 50 % (0.03 mol) y 25.9 g de agua desionizada, y también 6.21 g (0.07 mol) de ácido

metacrílico. Se calentó la mezcla de reacción a 80 °C con agitación potente. Una suave corriente de gas inerte se pasa a través de la solución durante el calentamiento y sobre todo el tiempo de reacción restante. Luego se agregan 504 mg de
5 ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico (1.8 mmol) a la mezcla. Una vez que se disolvió completamente la sustancia, se agregaron 90 mg de AIBN (0,55 mmol). De allí en más la conversión se determina de forma regular por medio de HPLC.

10 La reacción se detiene en cuanto la conversión de los dos monómeros excede 85 %. Lo que se obtiene es una solución acuosa rojiza pálida traslúcida con un contenido de sólidos de alrededor de 40%. El copolímero obtenido de esta forma se denomina como un polímero **R** y tiene una distribución
15 estadística de las unidades de monómero.

2. Pastas de cemento

2.1 Producción

20

Las pastas de cemento utilizadas con el fin de ser ensayadas se basan en cemento (CEM I 42.5 N; Normo 4; disponible de Holcim Schweiz) y agua.

Para elaborar una de las pastas de cemento, el cemento se mezcla en seco en un mezclador Hobart durante 1 minuto. Dentro de 30 segundos, el agua de composición (relación de agua respecto a cemento $w/c = 0.31$), en la que el polímero
5 respectivo (proporción: 0.5% en peso; basándose en el contenido de cemento) se había mezclado de antemano, se agregó y la mezcla se mezcló durante unos 2.5 minutos adicionales. El tiempo de mezcla húmeda total fue de 3 minutos en cada caso.

10

2.2 Ensayos con pasta de cemento

Para determinar la dispersancia de las composiciones de mezcla, se midió la baja (ABM) de una serie de pastas de
15 cemento compuestas. Se determinó la baja (ABM) de las pastas de cemento de acuerdo con EN 1015-3.

2.3 Resultados de los ensayos de pasta de cemento

20 La Tabla 1 provee una reseña de los ensayos de pasta de cemento realizados y los resultados alcanzados. El experimento **v1** es un experimento en blanco llevado a cabo a efectos de comparación sin adición de un polímero.

5 *Tabla 1: Resultados de los ensayos de pasta de cemento*

n.º	Copolímero	ABM# [mm]
V1	-	< 40
V2	R	45
V3	CP2	160

= baja de acuerdo con EN 1015-3 inmediatamente después de la elaboración de la pasta de cemento.

15 Los experimentos muestran que los polímeros de la invención (experimento **V3**) tienen como resultado una clara ventaja en términos del rendimiento del plastificado sobre los polímeros convencionales (experimento **V2**).

20 Sin embargo, las modalidades anteriormente descritas se deberían observar únicamente como ejemplos ilustrativos que se pueden modificar según se desee dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero, especialmente un dispersante para partículas sólidas, en particular un dispersante para
5 composiciones aglutinantes minerales, que tienen una estructura de polímero y cadenas laterales unidas a este, que comprenden al menos una unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** y al menos una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una
10 distribución no aleatoria de las unidades de monómeros **M1** y/o las unidades de monómeros **M2** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero.

2. El copolímero tal como se reivindicó en la reivindicación
15 1, caracterizado por que el copolímero tiene una estructura de gradiente y/o una estructura de bloque en al menos una sección.

3. El copolímero tal como se reivindicó en al menos una de
20 las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** se basa, en un éster metacrílico, (met)acrilamida, éter de vinilo, éter de alilo, éter de metalilo y/o éter de isoprenilo, donde cada uno comprende un grupo de ácido fosfórico y/o un grupo de



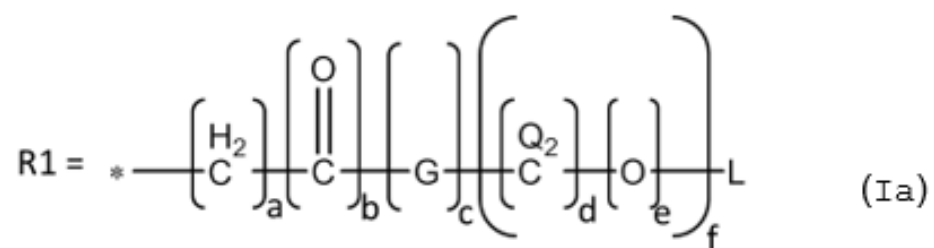
15



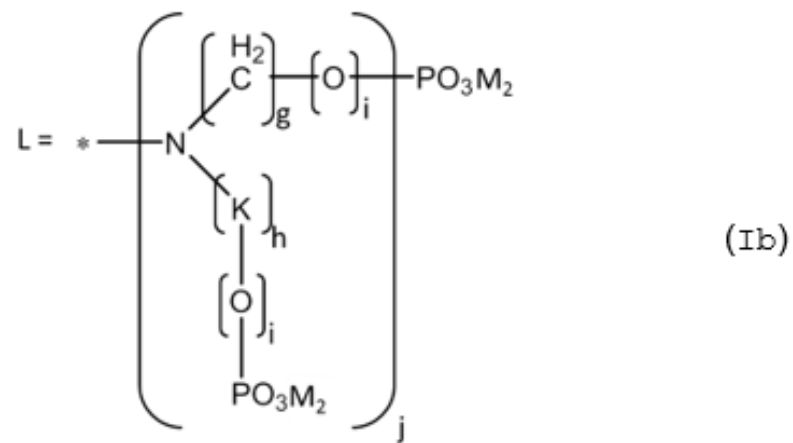
donde

R^1 , en cada caso de forma independiente, es un grupo de la fórmula Ia

5



10 y L tiene una estructura de la fórmula (Ib)



con $a = 0-5$; $b = 0 \text{ o } 1$; $c = 0 \text{ o } 1$; $d = 0-5$; $e = 0 \text{ o } 1$; $f = 1-10$; $g = 0-5$; $h = 1-5$; $i = 0 \text{ o } 1$; $j = 0 \text{ o } 1$;

y donde G es $-O-$ o $-NH-$;

5

y cada Q, independientemente de las otras, es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1-5 átomos de carbono y/o PO_3M_2 ;

cada K, independientemente de las otras, es hidrógeno, un
10 enlace químico o un grupo alquileo que tiene 1-3 átomos de carbono;

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

15

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

o donde R^1 forma un anillo junto con R^4 para proporcionar $-CO-$
20 $O-CO-$,

M, independientemente entre sí, representa H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal di- o trivalente, un ion de amonio o un grupo de amonio

orgánico;

$m = 0, 1 \text{ o } 2,$

5 $p = 0 \text{ o } 1,$

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

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

10

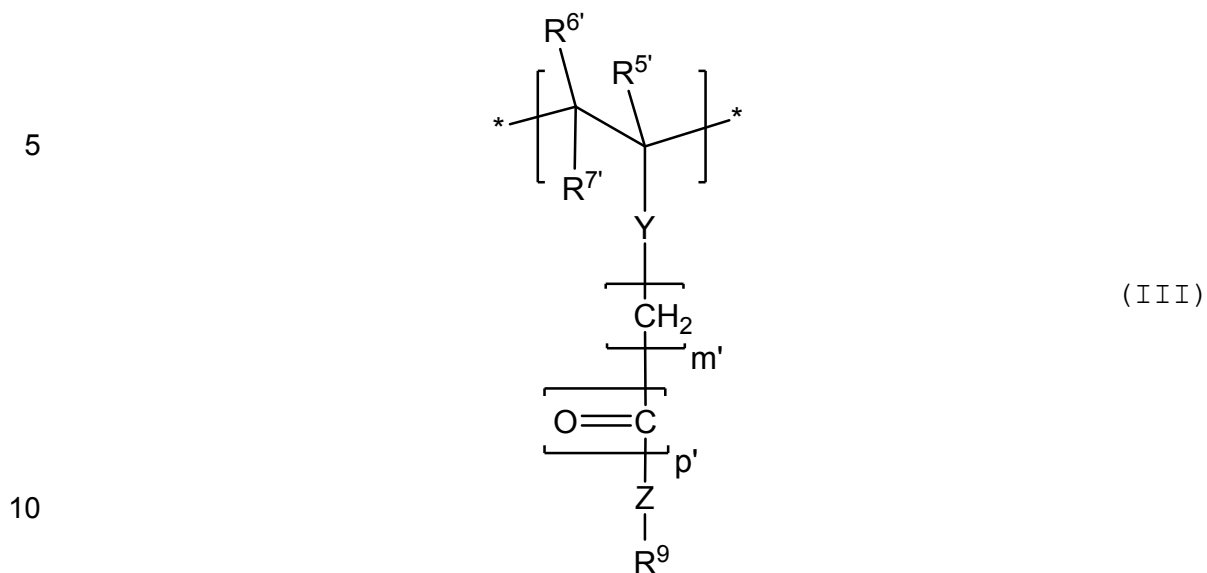
en la que A = alquileo C_2 a C_4 , R^a es H, un grupo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo C_1 a C_{20} ,

y $n = 2-250$, especialmente 10-200.

15

5. El copolímero tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el copolímero comprende al menos una unidad de monómero adicional **MS** de la fórmula III:

20



donde $\text{R}^{5'}$, $\text{R}^{6'}$, $\text{R}^{7'}$, m' y p' se definen para R^5 , R^6 , R^7 , m y p en la reivindicación 4;

15

Y , en cada caso de forma independiente, es un enlace químico u $-\text{O}-$;

20

Z , en cada caso de forma independiente, es un enlace químico, $-\text{O}-$ o $-\text{NH}-$;

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, cada uno

con 1-20 átomos de C.

6. El copolímero tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el
5 copolímero es un copolímero de bloque, donde la unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** está presente esencialmente en al menos un primer bloque **A** y la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2** esencialmente en al menos un segundo bloque **B**.

10

7. El copolímero tal como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que el copolímero tiene una estructura de gradiente en al menos una sección **AA** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero con
15 respecto a la unidad de monómero que porta grupos fósforo **M1** y/o con respecto a la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**.

8. El copolímero tal como se reivindica en la reivindicación
20 7, caracterizado por que el copolímero el copolímero, además de la al menos una sección **AA** que tiene una estructura de gradiente, tiene una sección **AB** adicional, donde hay esencialmente una concentración local constante de los monómeros y/o una distribución estadística o aleatoria de los

monómeros durante toda la sección **AB**.

9. El copolímero tal como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones precedentes, donde la polidispersidad
5 del copolímero es < 1.5 y se encuentra particularmente en el intervalo de 1.0-1.4, especialmente 1.1-1.3.

10. El copolímero tal como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que una relación molar de las unidades de monómeros **M1** respecto a las unidades de monómeros **M2** en el copolímero se encuentra en el intervalo de 0.5-6, especialmente 0.7-4, preferentemente 0.9-3.8, más preferentemente 1.0-3.7 o 2-3.5.

15 11. El copolímero tal como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $G = -O-$, $d = 1-2$, $Q = H$, $e = 0$ o 1 , $f = 1$ y $j = 0$; 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 $-CH_3$,
20 preferentemente, H, R^4 y R^7 , de forma independiente, son H o $-COOM$, preferentemente, H; y donde X es al menos 75 % molar, particularmente en al menos 90 % molar, especialmente en al menos 99 % molar de todas las unidades de monómeros **M2** es $-O-$.

12. El copolímero tal como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el copolímero se puede obtener o se ha preparado mediante una
5 polimerización controlada de radicales libres y/o una polimerización viva de radicales libres, especialmente mediante polimerización de transferencia de cadena reversible por adición y fragmentación (RAFT).
- 10 13. El uso de un copolímero tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones precedentes como dispersante para partículas sólidas, especialmente como dispersante para composiciones aglutinantes minerales.
- 15 14. Una composición aglutinante que comprende un aglutinante mineral y al menos un copolímero tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 20 15. Un cuerpo formado, especialmente un constituyente de una estructura construida, que se puede obtener al curar una composición aglutinante mineral que comprende un copolímero tal como se describe anteriormente luego de la adición de agua.

RESUMEN

La presente invención se refiere a un copolímero, en particular un dispersante para partículas sólidas, en particular un dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que comprenden una estructura de polímero y cadenas laterales unidas a este. Dicho copolímero comprende al menos una unidad monomérica que porta grupos fósforo M1 y al menos una unidad monomérica que porta cadenas laterales M2, donde el copolímero tiene, en una dirección a lo largo de la estructura del polímero, una distribución no aleatoria de las unidades monoméricas M1 y/o de las unidades monoméricas M2.

15

20