

Copolímeros que tienen una estructura de gradiente

Campo técnico

5 La invención se refiere a un copolímero, especialmente para usar como dispersante para partículas sólidas, en particular para usar como 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 ionizable y al menos una
10 unidad de monómero que porta cadenas laterales. La invención se refiere adicionalmente a un proceso para preparar un copolímero, al uso de copolímeros y a una composición aglutinante mineral y a cuerpos formados a partir de este y que comprenden copolímeros.

15 Técnica previa

En la industria de la construcción se emplean dispersantes o agentes de flujo como agentes de reducción de agua o plastificantes para composiciones aglutinantes minerales, por ejemplo hormigón, mortero,
20 cemento, yeso y cal. Los dispersantes son 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 las propiedades en el estado
25 endurecido.

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

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 relación molar de los dos monómeros es alterada al menos una vez durante el proceso de polimerización.

Los polímeros tipo peine de este tipo son muy eficaces, pero en algunos casos, de acuerdo con la aplicación, tienen que ser utilizados en dosificaciones relativamente altas, que no es ventajoso desde un punto de vista económico. De acuerdo con la composición aglutinante, los polímeros de tipo peine adicionalmente pierden su efecto luego de un corto período de tiempo.

Es posible al menos parcialmente compensar estas desventajas de los polímeros de tipo peine en combinación con mezclas adicionales. Sin embargo, las soluciones de este tipo son generalmente complicadas en su aplicación y son costosas.

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

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 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 máximo de

tiempo. Además, lo que se desea es que el dispersante sea producible en una manera muy flexible y controlada.

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

10 El núcleo de la invención es por consiguiente un copolímero, especialmente para utilizar como un dispersante para partículas sólidas, en particular para usar como dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que tienen una estructura de polímero y cadenas laterales unidas a esta, que comprenden al menos una unidad de monómero ionizable **M1** y al menos una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una estructura gradiente en al menos una sección en una dirección a lo largo de la estructura del polímero con respecto a la unidad de monómero ionizable **M1** y/o con respecto a la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**.

20 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. En comparación con los polímeros comparables que tienen distribución puramente estadística (= aleatoria) de las unidades de monómero o que tienen una disposición puramente en bloque de las unidades de monómero, se puede observar rendimiento de plastificación considerablemente mejor en algunos casos. Además, los copolímeros de la invención se pueden preparar en una manera confiable en una amplia variedad de diferentes modificaciones en un proceso eficiente. Los copolímeros de la invención pueden por lo tanto ser producidos de forma muy flexible y en una manera controlada.

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.

5

FORMAS DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un copolímero, especialmente para utilizar como un dispersante para partículas
10 sólidas, en particular para usar como dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que tienen una estructura de polímero y cadenas laterales unidas a esta, que comprenden al menos una unidad de monómero ionizable **M1** y al menos una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una estructura
15 gradiente en al menos una sección **A** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero con respecto a la unidad de monómero ionizable **M1** y/o con respecto a la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**.

20 En otras palabras, en el copolímero de la invención, hay un gradiente de concentración en al menos una sección **A** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero con respecto a la unidad de monómero ionizable **M1** y/o con respecto a la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**.

25

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
30 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 **A** 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 monómero del copolímero.

Por el contrario, los cambios abruptos o bruscos en la concentración de monómeros tal como ocurre, por ejemplo, en 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 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 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 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.

En particular, también es posible analizar y determinar la estructura de los copolímeros por espectroscopía de resonancia de espín nuclear (espectroscopía de NMR). Por espectroscopía de NMR ^{13}C y ^1H en particular, es posible, en una manera conocida per se, determinar la secuencia de unidades de monómero en el copolímero basándose en los efectos del grupo circundante en el copolímero y utilizando evaluaciones estadísticas.

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

- Los términos "monómeros ionizables" y "unidades de monómero ionizable" especialmente monómeros promedio o monómeros polimerizados que están en forma aniónica o cargados de forma negativa a un $\text{pH} > 10$, especialmente a un $\text{pH} > 12$. Estos son especialmente grupos donantes H o grupos ácidos. Los grupos ionizables son más preferentemente grupos ácidos, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. La preferencia es dada a grupos de ácido carboxílico. Los grupos ácidos también pueden tomar la forma de aniones en forma desprotonada o de una sal con un contraión o catión.

- Preferentemente, en la al menos una sección **A**, una concentración local de la al menos una unidad de monómero ionizable **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.

5 Una concentración local de la unidad de monómero ionizable **M1** en el primer extremo de la al menos una sección **A** es especialmente más baja que en el segundo extremo de la sección **A**, mientras una concentración local de la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2** en el primer extremo de la sección **A** es mayor que en el segundo extremo de la sección **A**, o viceversa.

10

Más particularmente, en el caso de una división de la al menos una sección **A** en 10 subsecciones de igual longitud, la concentración local promediada de la al menos una unidad de monómero ionizable **M1** en las subsecciones respectivas a lo largo de la estructura del polímero
15 aumenta 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, especialmente en al menos 5 u 8, subsecciones
20 sucesivas o viceversa.

Específicamente, un aumento o disminución en la concentración local promediada de la al menos una unidad de monómero ionizable **M1** en las subsecciones sucesivas es esencialmente constante, mientras que, de
25 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.

30 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 12'000-50'000 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
5 técnica es conocida por los expertos en la técnica.

En una modalidad preferida, la polidispersidad (= peso molecular promedio en peso M_w /peso molecular promedio en número M_n) del copolímero es < 1.5 . En particular, la polidispersidad se encuentra en
10 el rango de 1.0-1.4, especialmente 1.1-1.3.

En una modalidad ventajosa, la al menos una sección **A** 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
15 menos 50 %, preferentemente al menos 75 % o 90 %.

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

En particular, la al menos una sección **A**, 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
25 menos 75 % o 90 %.

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

30 La al menos una sección **A** que tiene el gradiente de concentración comprende de forma ventajosa al menos 5, especialmente al menos 7, preferentemente al menos 10, unidades de monómero **M1** y/o al menos 5,

especialmente al menos 7, preferentemente al menos 10, unidades de monómero **M2**.

5 La al menos una sección **A** que tiene el gradiente de concentración comprende de forma ventajosa al menos 5, especialmente al menos 7, preferentemente al menos 10, unidades de monómero **M1** y al menos 5, especialmente al menos 7, preferentemente al menos 10, unidades de monómero **M2**. La al menos una sección **A** que tiene el gradiente de concentración comprende de forma ventajosa 5-70, especialmente 7-40,
10 preferentemente 10-25, unidades de monómero **M1** y al menos 5-70, especialmente 7-40, preferentemente 10-25, unidades de monómero **M2**.

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

Es ventajoso cuando al menos 30 % molar, especialmente al menos 50 % molar, preferentemente al menos 75 % molar, en particular al menos
20 90 % molar o al menos 95 % molar, de las unidades de monómero ionizables **M1** se encuentran en la al menos una sección **A** que tiene una estructura de gradiente.

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

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

En otra modalidad ventajosa, el copolímero, además de la al menos una sección **A** que tiene una estructura de gradiente, tiene una sección **B** 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 **B**. La sección **B** puede consistir, por ejemplo, en un solo tipo de monómeros o de múltiples monómeros diferentes en distribución estadística. En la sección **B**, sin embargo, no existe especialmente una estructura de gradiente ni gradiente de concentración a lo largo de la estructura del polímero.

10

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

15 Preferentemente, la al menos una sección **A** se une directamente a la sección **B** 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.

20

Más particularmente, la sección **B** adicional comprende unidades de monómero ionizable **M1** y/o unidades de monómero que portan cadenas laterales **M2**.

25

Basado en todas las unidades de monómero presentes allí, la sección **B** 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 monómero ionizable **M1**. Cualquier proporción de unidades de monómero que portan

30

cadenas laterales **M2** presentes en la sección **B** 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 adicional. Más particularmente, no hay unidades de monómero que portan de cadenas laterales **M2** en la sección adicional **B**.

En una implementación adicional y particularmente ventajosa de la invención, la sección **B** adicional, basada en todas las unidades de monómero 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 monómero que portan cadenas laterales **M2**. En este caso, cualquier proporción de unidades de monómero ionizable **M1** presentes en la sección **B** adicional es en particular menor que 25 % molar, especialmente menor que 10 % molar o menor que 5 % molar, basado en todas las unidades de monómero **M2** en la sección **B** adicional. Más particularmente, no hay unidades de monómero ionizable **M1** en la sección **B** adicional.

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

Una relación de la cantidad de unidades de monómero en la al menos una sección **A** que tiene estructura de gradiente respecto a la cantidad de unidades de monómero en la al menos una sección **B** 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.

La unidad de monómero ionizable **M1** incluye preferentemente grupos ácidos, especialmente, grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico.

$$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \left[\text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \right]^* \\ | \quad | \\ \text{R}^4 \quad \text{R}^1 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array} \quad (\text{I})$$
$$\begin{array}{c} \text{R}^6 \\ | \\ \left[\text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \right]^* \\ | \quad | \\ \text{R}^7 \quad \text{R}^5 \\ | \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ || \\ \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{X} \\ | \\ \text{R}^8 \end{array} \quad \text{(II)}$$

donde

R^1 , en cada caso independientemente, es $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2-\text{OM}$,

$-\text{O}-\text{PO}(\text{OM})_2$ y/o $-\text{PO}(\text{OM})_2$,

5 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, $-\text{COOM}$ o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

10

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

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

$m = 0, 1$ o 2 ,

$p = 0$ o 1 ,

20

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

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

25 en la que A = alquilenos 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 $10-200$.

30 De manera ventajosa, una relación molar de las unidades de monómero ionizables **M1** respecto a las unidades de monómero que portan cadenas laterales **M2** en el copolímero se encuentra 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 dispersión óptimo en composiciones aglutinantes minerales.

- 5 En particular, $R^1 = \text{COOM}$, $R^2 = \text{H}$ o CH_3 , $R^3 = R^4 = \text{H}$. Por lo tanto, es posible preparar el copolímero de bloque con base en los monómeros de ácido acrílico o metacrílico, lo que interesa desde un punto de vista económico. Además, los copolímeros de este tipo en el presente contexto tienen como resultado un efecto de dispersión particularmente
- 10 bueno.

Los copolímeros con $R^1 = \text{COOM}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ y $R^4 = \text{COOM}$ pueden asimismo ser ventajosos. Tales copolímeros se pueden preparar con base en monómeros de ácido maleico.

15

El grupo X en la unidad de monómero ionizable **M2**, 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

20

-O- (= átomo de oxígeno).

- De manera beneficiosa, $R^5 = \text{H}$ o CH_3 , $R^6 = R^7 = \text{H}$ y $X = -\text{O}-$. Es posible preparar copolímeros de este tipo, por ejemplo, proceder a partir de
- 25 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 $-\text{CH}_3$.

30

En una modalidad adicionalmente ventajosa, $R^1 = \text{COOM}$, $R^2 = \text{H}$, $R^5 = -\text{CH}_3$ y $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = \text{H}$.

En otra modalidad ventajosa, $R^1 = \text{COOM}$, $R^2 = R^5 = \text{H}$ o $-\text{CH}_3$ y $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = \text{H}$.

- 5 Son especialmente favorables los copolímeros en los que: $R^1 = \text{COOM}$; R^2 y R^5 , en cada caso de forma independiente, son H, $-\text{CH}_3$ o mezclas de estos; R^3 y R^6 , en cada caso de forma independiente, son H o $-\text{CH}_3$, preferentemente H; R^4 y R^7 , en cada caso de forma independiente, son H o $-\text{COOM}$, preferentemente H.

10

El radical R^8 en la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**, con base en todos los radicales R^8 en el copolímero, 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 alquilenos en el copolímero, es especialmente más de 75 % molar, especialmente más de 90 % molar, preferentemente más de 95 % molar y específicamente 100 % molar.

20

Más particularmente, R^8 esencialmente no tiene grupos hidrofóbicos, especialmente, no tiene óxidos de alquilenos con tres o más átomos de carbono. Esto significa especialmente, que una proporción de los óxidos de alquilenos con tres átomos de carbono o más, con base en todos los óxidos de alquilenos, es menor que 5 % molar, especialmente, menor que 2 % molar, preferentemente, menor que 1 % molar o menos de 0.1 % molar. En particular, no existen óxidos de alquilenos con tres átomos de carbono o más, o la proporción de estos es 0 % molar.

- 30 R^a es ventajosamente H y/o un grupo metilo. De forma particularmente ventajosa, A = alquilenos 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 $n = 19-45$ o $n = 20-25$. En particular, esto logra excelentes efectos de dispersión dentro de los intervalos especificados preferidos.

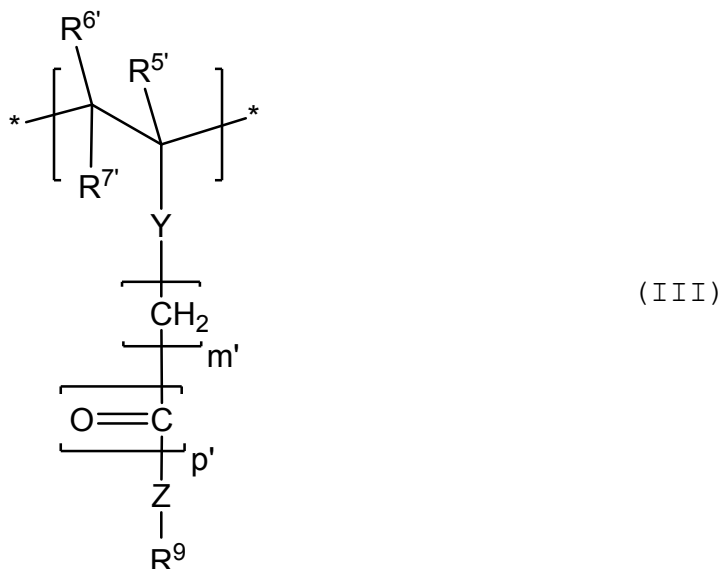
5

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 monómero **MS** adicionales diferentes. De esta manera, es posible modificar adicionalmente las propiedades del copolímero y ajustarlas, por ejemplo, con respecto a las aplicaciones específicas.

10

De forma particularmente ventajosa, la al menos una unidad de monómero **MS** adicional es una unidad de monómero de fórmula III:

15



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 ,

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

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

- 5 R⁹, 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.
- 10 Ejemplos ventajosos de unidades de monómeros **MS** adicionales son aquellas donde $m' = 0$, $p' = 0$, Z e Y representan un enlace químico, y R⁹ es un grupo alquilarilo con 6-10 átomos de carbono.

- 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 R⁹ es un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono.
- 15

- También son adecuadas las unidades de monómeros **MS** adicionales donde $m' = 0$, $p' = 1$, Y es un enlace químico, Z es -O- y R⁹ es un grupo alquilo y/o un grupo hidroxialquilo que tiene 1-6 átomos de carbono.
- 20

- 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, especialmente, acrilato de hidroxietilo.
- 25

- La al menos una unidad de monómero **MS** adicional puede ser parte de la al menos una sección **A** y/o de la sección adicional **B**. 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 monómero **MS** adicionales pueden estar presentes en las diferentes secciones.
- 30

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

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

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

En una modalidad ventajosa, el copolímero consiste en la al menos una sección **A**. En otra modalidad ventajosa, el copolímero consiste en la al menos una sección **A** y la sección **B** adicional. El último caso en particular tiene como resultado muy buenos efectos plastificantes de larga duración.

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

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

(i) El copolímero consiste en cierta medida en al menos 75 % molar, especialmente al menos 90 % molar o 95 % molar, de unidades de monómero ionizable **M1** y unidades de monómero que portan cadenas laterales **M2**;

5

(ii) El copolímero comprende o consiste en al menos una sección **A** y una sección **B** adicional;

(iii) La sección **B** adicional comprende unidades de monómero 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, basado en todas las unidades de monómero presentes en la sección **B**. Cualquier proporción de unidades de monómero ionizable **M1** presentes en la sección **B** adicional es menor que 25 % molar, especialmente menor que 10 % molar o menor que 5 % molar, basado en todas las unidades de monómero **M2** en la sección adicional **B**.

15

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

20

(v) R^1 es COOM;

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

25

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

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

30

(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 .

- Un copolímero especialmente preferido es uno que consiste en las
- 5 secciones **A** y **B** 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.
- 10 El copolímero es particularmente un polímero que tiene esencialmente estructura lineal. Esto significa particularmente que todas las unidades de monómero 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
- 15 parte de un polímero ramificado. Más 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.
- 20 El copolímero puede estar 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 copolímero se puede agregar, por ejemplo, muy
- 25 eficientemente a composiciones aglutinantes.
- De acuerdo con otra modalidad ventajosa, el copolímero se encuentra 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
- 30 transporte de los copolímeros. Soluciones o dispersiones de los copolímeros se pueden convertir al estado sólido de materia, por ejemplo, mediante secado por pulverización.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un proceso para preparar un copolímero, especialmente un copolímero, especialmente un copolímero tal como se describe anteriormente, donde
5 los monómeros ionizables **m1** y los monómeros que portan cadenas laterales **m2** se polimerizan juntos para formar una gradiente de concentración y/o una estructura de gradiente.

Los monómeros ionizables **m1**, al completar la polimerización,
10 corresponden a las unidades de monómero ionizable antemencionada **M1** 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** antemencionadas.

Más particularmente, durante la polimerización, una relación molar de
15 monómeros ionizables libres **m1** respecto a los monómeros que portan cadenas laterales **m2** es al menos temporalmente alterada. Específicamente, la alteración de la relación molar incluye una alteración continua. Por lo tanto es posible formar, en una manera
20 eficientemente controlable, un gradiente de concentración o una estructura de gradiente.

Opcionalmente, además, hay un cambio por etapas en la relación molar de los monómeros ionizables libres **m1** respecto a los monómeros que
25 portan cadenas laterales **m2**. Especialmente antes de la conducción de la alteración continua. De esta manera, por ejemplo, se puede obtener un copolímero que tiene una sección **B** adicional.

En una modalidad preferida, en una primera etapa a), una parte de los
30 monómeros ionizables **m1** se convierte o polimeriza esencialmente en la ausencia de los monómeros que portan cadenas laterales **m2**, y, luego de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los aun

no convertidos monómeros ionizables **m1** se polimerizan juntos con los monómeros que portan cadenas laterales **m2**. De esta manera, en una manera simple y económica, se puede preparar un copolímero que tiene una sección **B** adicional que consiste esencialmente en monómeros ionizables polimerizados **m1**.

Asimismo, de manera ventajosa, en una primera etapa a), una parte de los monómeros que portan cadenas laterales **m2** se puede convertir o polimerizar esencialmente en la ausencia de los monómeros ionizables **m1**, y, luego de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los aun no convertidos monómeros que portan cadenas laterales **m2** se pueden polimerizar junto con los monómeros ionizables **m1**. Se prefiere particularmente esta variante. De esta manera, en una manera simple y económica, se puede obtener un copolímero que tiene una sección **B** adicional que consiste esencialmente en monómeros que portan cadenas laterales polimerizados **m2**.

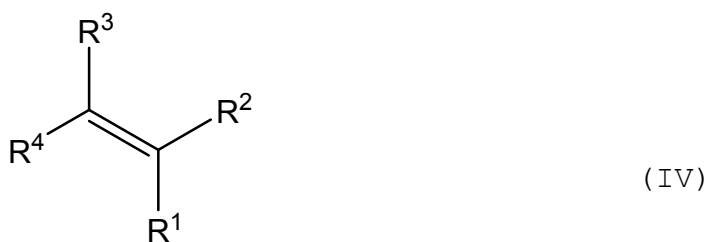
Es ventajoso aquí llevar a cabo los pasos a) y b) en sucesión inmediata. De esta manera, es posible mantener la reacción de polimerización en las etapas a) y b) al mejor grado posible.

La polimerización en la etapa a) es especialmente llevada a cabo hasta 0.1-85 % molar, especialmente 1-74 % molar, preferentemente 10-70 % molar, en particular 25-70 % molar, especialmente 28-50 % molar o 30-50 % molar, de los monómeros ionizables **m1** o de los monómeros que portan cadenas laterales **m2** hayan sido convertidos o polimerizados. Una conversión de 40-45 % molar es particularmente ventajosa.

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

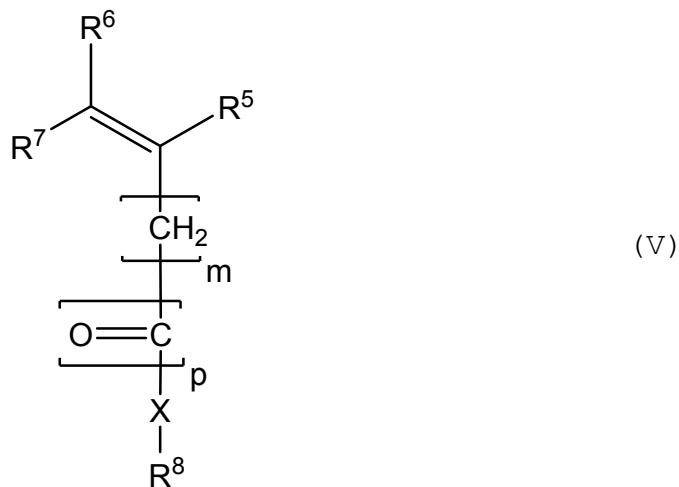
cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés).

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



Y los monómeros que portan cadenas laterales **m2** tienen una estructura
de la fórmula V:

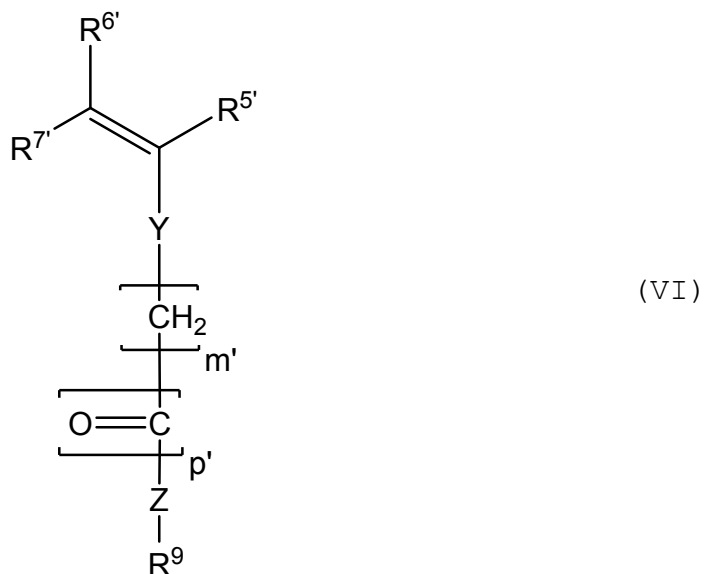
10



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , m , p y X se definen tal como se
15 describe anteriormente.

En una modalidad ventajosa adicional, durante la polimerización o durante la etapa a) y/o durante la etapa b), al menos un monómero polimerizable adicional **ms** está presente, que es especialmente un

5 monómero de la fórmula VI:



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

El monómero adicional **ms**, al completar la polimerización, corresponde a la unidad de monómero **MS** adicional anteriormente descrita.

De manera particularmente ventajosa, el al menos un monómero **ms** adicional se selecciona de acetato de vinilo, estireno, N-vinilpirrolidona y/o metacrilato de hidroxialquilo, especialmente, acrilato de hidroxialquilo.

El proceso se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante, en la etapa a), inicialmente cargando los monómeros **m2** en un solvente, por ejemplo agua, y luego polimerizarlos para proporcionar una sección **B** adicional. Tan pronto como se haya logrado la conversión deseada del monómero **m2** (por ejemplo, 30-45 % molar, ver más arriba), sin una

demora temporal, en la etapa b) se agregan monómeros **m1** y se continúa la polimerización. Los monómeros **m1** y los aun no convertidos monómeros **m2** están unidos aquí en la sección **B** ya formada, que forma una sección **A** que tiene una estructura de gradiente. La polimerización es de forma
5 ventajosa una vez más continuada hasta que la conversión deseada del monómero **m1** (por ejemplo, 75-95 % molar, especialmente 80-92 % molar; ver arriba) se ha logrado. Esto permite, por ejemplo, un copolímero que comprende una sección **A** unido a una sección **B** adicional.

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

15

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 que tiene una sección **C** adicional. Más
20 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 **A** y **B** en el espacio.

- 25 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 **A** o antes de la sección **B**.

- La polimerización se realiza de forma ventajosa por una polimerización de radicales libres controlada y/o por una polimerización viva de
30 radicales libres. Se proporciona preferencia particular a una polimerización de transferencia de cadena reversible por adición y fragmentación (RAFT, por sus siglas en inglés). 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" y es conocida por ser 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 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 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 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 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 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 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 así formadas no tienen cualquier sitio activo adecuado para una adición de monómeros adicionales. Por 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, "Polymere: Synthese, Synthese und Eigenschaften" [Polymers: Synthesis, Synthesis and Properties]; autores: Koltzenburg, Maskos, Nuyken; editorial: Springer Spektrum; ISBN: 97-3-642-34772-6 y "Fundamentals of Controlled/living Radical 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.

En la polimerización de transferencia de cadena reversible por adición y fragmentación (RAFT), 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 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 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, tritocarbonatos y/o xantatos. La polimerización se puede iniciar en una manera convencional por medio de iniciadores o autoiniciación térmica.

Preferentemente, la polimerización o etapas a) y/o b) son efectuadas en una solución acuosa. Más particularmente, las polimerizaciones en ambas etapas a) y b) son efectuadas en soluciones acuosas. Esto también es verdadero, de forma correspondiente, de la etapa c) si se lleva a cabo. Tal como se ha descubierto, esto tiene un efecto positivo en la acción de dispersión del copolímero.

De manera alternativa, es posible proporcionar otros solventes, por ejemplo etanol.

El iniciador utilizado para la polimerización es especialmente un iniciador de radicales libres, preferentemente, un compuesto azo y/o un peróxido. Se seleccionan peróxidos adecuados, por ejemplo, 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, por ejemplo azobisisobutironitrilo (AIBN), diclorhidrato de α,α' -azodiisobutiramidina (AAPH) o azobisisobutiramidina (AIBA). Otros iniciadores libres de radicales, por ejemplo, persulfato de sodio o

hiponitrito de ditercbutilo, puede de forma alternativa ser utilizado bajo algunas circunstancias.

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

10 Preferentemente, durante la polimerización o en las etapas a) y/o b), uno o más representativos del grupo que consiste en ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y xantatos está presente. Estos son llamados "agentes RAFT", y permiten el control sobre el proceso de polimerización. Esto también es verdadero, de forma correspondiente, de la etapa c) si se lleva a cabo.

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

20 Resulta favorable trabajar en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, una atmósfera de nitrógeno.

Un aspecto adicional de la presente invención comprende un copolímero que se obtiene mediante el proceso descrito anteriormente.

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

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

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 de trabajo de una
5 composición aglutinante mineral.

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

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

La composición aglutinante mineral comprende al menos un aglutinante mineral. Se entiende que la expresión "aglutinante mineral" significa
15 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
20 ejemplo, escoria), un aglutinante puzolánico (por ejemplo, ceniza volante) o un aglutinante no hidráulico (yeso o cal blanca).

Más particularmente, el aglutinante mineral o la composición mineral comprenden un aglutinante mineral, particularmente, cemento. Se
25 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 aglutinante mineral general es de forma ventajosa al menos 5% en
30 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 hidráulico, más especialmente, de cemento o clinker de cemento.

De manera alternativa, puede ser ventajoso cuando el aglutinante mineral o la composición aglutinante mineral comprende o consiste 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 de 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.

25

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.

30

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.

5

El copolímero se utiliza de forma ventajosa con una proporción de 0.01-10 % en peso, especialmente 0.1-7 % en peso o 0.2-5 % en peso, basado en el contenido de aglutinante. La proporción del copolímero se basa en el copolímero per se. En el caso de un copolímero en forma de una solución, es el contenido de sólidos lo que es correspondientemente esencial.

10

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a 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 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 aterrizaje.

15

20

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

Breve descripción de la figura

25

Las figuras utilizadas para elucidar los ejemplos de funcionamiento muestran:

Figura 1: La gráfica de las conversiones del monómero en función del tiempo en la preparación de un copolímero de la invención (**P1**);

30

Figura 2: Un diagrama esquemático de una estructura posible de un copolímero que puede derivar de las conversiones de acuerdo con la Figura 1.

5

Ejemplos de funcionamiento

1. Ejemplos de preparación para polímeros

10

1.1 Polímero de referencia R1 (ejemplo comparativo, copolímero de bloque)

15

Para la preparación de un copolímero de bloque por medio de polimerización de RAFT, 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-poli(etilenglicol) 1000 al 50 % (0.03 mol) y 22 g de agua desionizada. Se calentó la mezcla de reacción a 80 °C con agitación potente. Una suave corriente de gas inerte N₂ se pasa a través de la solución durante el calentamiento y sobre todo el tiempo de reacción restante. Luego se agregan 378 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico (1.35 mmol) a la mezcla. Una vez que se disolvió completamente la sustancia, se agregaron 67 mg de AIBN (0.41 mmol). De allí en más la conversión se determina de forma regular por medio de HPLC.

20

25

30

En cuanto la conversión, basada en metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol), es 90 % molar, se agregan 4.66 g de ácido metacrílico (0.05 mol). La mezcla se deja reaccionar durante unas 4 horas adicionales y luego se deja enfriar. Lo que se obtiene es una

solución acuosa rojiza traslúcida con un contenido de sólidos de alrededor de 40 %.

El copolímero obtenido de este modo es denominado como polímero de referencia **R1** 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 bloque y las unidades de monómero ionizable (ácido metacrílico) separado esencialmente de forma espacial en un segundo bloque.

1.2 Polímero de referencia **R2** (ejemplo comparativo, polímero estadístico)

Un recipiente de reacción está esencialmente cargado con 1.4 g de hipofosfito sódico y 36 g de agua desionizada. La solución de reacción se calienta a 80 °C. A esta solución se agrega gota a gota, dentro de 120 minutos, una mezcla de 108.3 g de metacrilamito de polietilenglicol 1000 de metoxi al 50 %, 8.6 g de ácido metacrílico y 20 g de agua. Al mismo tiempo, dentro de 130 minutos, se agrega una solución de 0.89 g de persulfato de sodio y 20 g de agua gota a gota. Luego de que esto ha terminado, la solución se enfría. Lo que queda es un polímero apenas viscoso pálido amarillento.

El copolímero por lo tanto obtenido se refiere como un polímero de referencia **R2** y tiene una distribución estadística o aleatoria de unidades de monómero (unidades de metacrilato de polietilenglicol de metoxi y unidades de ácido metacrílico).

1.3 Copolímero **P1**

Para la preparación del polímero de gradiente por medio de polimerización de RAFT, 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-poli(etilenglicol) 1000 al 50 % (0.03 mol) y 22 g de agua desionizada. Se calentó la mezcla de reacción a 80 °C con agitación potente. Una suave corriente de gas inerte N₂ se pasa a través de la solución durante el calentamiento y sobre todo el tiempo de reacción restante. Luego se agregan 378 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico (1.35 mmol) a la mezcla. Una vez que se disolvió completamente la sustancia, se agregaron 67 mg de AIBN (0.41 mmol). De allí en más la conversión se determina de forma regular por medio de HPLC.

En cuanto la conversión, basada en metacrilato de poli(etilenglicol) de metoxi, es 65 % molar, 4.66 g de ácido metacrílico (0.05 mol) disuelto en 20 g de H₂O se agregan gota a gota dentro de 20 min. Luego de que esto ha terminado, la mezcla se deja reaccionar durante unas 4 horas adicionales y luego se deja enfriar. Lo que se obtiene es una solución acuosa rojiza pálida traslúcida con un contenido de sólidos de alrededor de 35 %. Se hace referencia al copolímero con estructura de gradiente obtenido de este modo como copolímero **P1**.

La Figura 1 muestra la gráfica de las conversiones de monómero en función del tiempo en la preparación del copolímero **P1**. Las conversiones de monómero se determinaron de una manera conocida per se en las veces proporcionadas en la Figura 1 durante la preparación del copolímero mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). La curva punteada superior que comienza en el origen en el momento t = 0 minutos representa la conversión del porcentaje de los monómeros de metacrilato de poli(etilenglicol) de metoxi (= monómeros que portan cadenas laterales **m2**) (escala de la derecha). La curva punteada

inferior que comienza en el momento $t = 25$ minutos representa la conversión del porcentaje de los monómeros de ácido metacrílico (= monómeros ionizables **m1**) (escala de la derecha). La línea sólida con los puntos con forma de diamante indica la cantidad de monómeros que portan cadenas laterales **m2** que han sido polimerizados desde el punto de medición precedente (= $n(\mathbf{M2})$; escala a la izquierda). De forma correspondiente, la línea sólida con los puntos triangulares indica la cantidad de monómeros ionizables **m1** que han sido polimerizados desde el punto de medición precedente (= $n(\mathbf{M1})$; escala a la izquierda).

10

Utilizando los datos en la figura 1 durante el período de 0 a 55 minutos en el tiempo particular para calcular la relación $n(\mathbf{M2})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$ y $n(\mathbf{M1})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$, los siguientes valores se encuentran:

15

Tabla 1: Las relaciones de monómeros durante la preparación del copolímero P1.

Tiempo	$n(\mathbf{M2})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$	$n(\mathbf{M1})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$
15	100 %	0 %
25	100 %	0 %
30	33 %	67 %
35	29 %	71 %
40	25 %	75 %
45	17 %	83 %
55	10 %	90 %

20

Es evidente a partir de la tabla 1 que, en la preparación del copolímero **P1**, durante los primeros 25 minutos, se forma una sección que consiste en 100 % de unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2**, seguida por una sección en la que la proporción de las

unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2** disminuye de forma continua mientras la proporción de unidades de monómero ionizable **M1** aumenta de forma continua.

- 5 La Figura 2 muestra adicionalmente un esquema de una posible estructura del copolímero **P1**. Esto se puede inferir directamente de las conversiones en la Figura 1. Las unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2** (= monómeros de metacrilato de polietilenglicol de metoxi polimerizado) están representados como un círculo con un
10 apéndice torcido. Las unidades de monómero ionizable **M1** están representadas como símbolos con forma de mancuerna.

- Es aparente de la figura 2 que el copolímero **P1** comprende una primera sección **A** con estructura de gradiente y una sección **B** adicional que
15 consiste esencialmente en las unidades de monómeros que portan cadenas laterales.

1.4 Copolímero **P2**

- 20 Para la preparación del polímero de gradiente por medio de polimerización de RAFT, 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 22 g
25 de agua desionizada. Se calentó la mezcla de reacción a 80 °C con agitación potente. Una suave corriente de gas inerte N₂ se pasa a través de la solución durante el calentamiento y sobre todo el tiempo de reacción restante. Luego se agregan 378 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoyl)pentanoico (1.35 mmol) a la mezcla. Una vez que se
30 disolvió completamente la sustancia, se agregaron 67 mg de AIBN (0.41 mmol). De allí en más la conversión se determina de forma regular por medio de HPLC.

En cuanto la conversión, basada en metacrilato de polietilenglicol de metoxi, es 45 % molar, 4.66 g de ácido metacrílico (0.05 mol) disuelto en 20 g de H₂O se agregan gota a gota dentro de 20 min. Luego de que esto ha terminado, la mezcla se deja reaccionar durante unas 4 horas adicionales y luego se deja enfriar. Lo que se obtiene es una solución acuosa rojiza pálida traslúcida con un contenido de sólidos de alrededor de 35%. Se hace referencia al copolímero con estructura de gradiente obtenido de este modo como copolímero **P2**.

1.5 Copolímero **P3**

Para la preparación del polímero de gradiente por medio de polimerización de RAFT, 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 22 g de agua desionizada. Se calentó la mezcla de reacción a 80 °C con agitación potente. Una suave corriente de gas inerte N₂ se pasa a través de la solución durante el calentamiento y sobre todo el tiempo de reacción restante. Luego se agregan 378 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoyl)pentanoico (1.35 mmol) a la mezcla. Una vez que se disolvió completamente la sustancia, se agregaron 67 mg de AIBN (0.41 mmol). De allí en más la conversión se determina de forma regular por medio de HPLC.

En cuanto la conversión, basada en metacrilato de polietilenglicol de metoxi, es 30 % molar, 4.66 g de ácido metacrílico (0.05 mol) disuelto en 20 g de H₂O se agregan gota a gota dentro de 20 min. Luego de que esto ha terminado, la mezcla se deja reaccionar durante unas 4 horas adicionales y luego se deja enfriar. Lo que se obtiene es una solución acuosa rojiza pálida traslúcida con un contenido de sólidos de

alrededor de 35%. Se hace referencia al copolímero con estructura de gradiente obtenido de este modo como copolímero **P3**.

2. Mezclas de mortero

5

2.1 Producción

La mezcla de mortero utilizada con fines de ensayo tiene la composición seca descrita en la Tabla 2:

10

Tabla 2: Composición seca de mezcla de mortero

Componente	Cantidad [g]
Cemento (CEM I 42,5 N, Normo 4, disponible de Holcim Schweiz)	750 g
Relleno calcáreo	141 g
Arena 0-1 mm	738 g
Arena 1-4 mm	1107 g
Arena 4-8 mm	1154 g

Las arenas, el relleno de piedra caliza y el cemento se mezclaron en seco en un mezclador Hobart durante 1 minuto para conformar una mezcla de mortero. Dentro de 30 segundos, el agua de composición (relación de agua respecto a cemento $w/c = 0.49$), en la que el polímero respectivo (proporción: 0.24 % en peso; basándose en el contenido de sólidos del polímero y 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.

15

20

2.2 Ensayos de mortero

Para determinar la dispersancia de los polímeros, la baja (ABM) de una serie de mezclas compuestas de mortero se midió en diferentes momentos. Se determinó la baja (ABM) del mortero de acuerdo con EN 1015-3.

5

2.3 Resultados de los ensayos de mortero

La Tabla 3 provee una reseña de los ensayos de mortero 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.

10

Tabla 3: Resultados de ensayos de mortero

n.º	Polímero	ABM [#] [mm] luego de						
		0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min
V1	-	< 120	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
V2	R1	240	184	163	140	127	n.m.	n.m.
V3	R2	208	194	171	160	148	135	n.m.
E1	P1	192	165	162	161	150	152	147
E2	P2	244	225	219	209	205	187	180
E3	P3	230	217	229	219	199	166	138

15

n.m. = no se puede medir

= baja de acuerdo con EN 1015-3. El tiempo "0 min" corresponde a la primera medida inmediatamente posterior a la conformación de la muestra de mortero.

20

Una comparación de los experimentos muestra que todos los copolímeros **P1-P3** que tienen la estructura de gradiente tienen acción de plastificado buena y de larga duración. Esto es especialmente verdadero del copolímero **P2**. En comparación, los copolímeros **R1** y **R2**, que tienen respectivamente una estructura de bloque pura y una distribución de monómero estadística, proporcionan resultados claramente más mediocres.

10

Por lo tanto se puede concluir de los resultados presentados que los copolímeros de la invención son más ventajosos que los polímeros conocidos en varios aspectos. Más particularmente, con los polímeros de la invención, se pueden lograr grandes discrepancias y plastificaciones, y estas también se pueden mantener a un nivel de interés práctico durante un período comparativamente largo.

15

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.

20

Reivindicaciones

1. Un copolímero, especialmente para utilizar como un dispersante para partículas sólidas, en particular para usar como dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que tienen una estructura de polímero y cadenas laterales unidas a esta, que comprenden al menos una unidad de monómero ionizable **M1** y al menos una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**, **caracterizado por que** el copolímero tiene una estructura gradiente en al menos una sección **A** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero con respecto a la unidad de monómero ionizable **M1** y/o con respecto a la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**.
2. El copolímero tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde la polidispersidad del copolímero es < 1.5 y se encuentra particularmente en el intervalo de 1.0-1.4, especialmente 1.1-1.3.
3. El copolímero según se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado por que la al menos una sección **A** que tiene la estructura de gradiente tiene una proporción de al menos 30 %, especialmente al menos 50 %, preferentemente al menos 75 % o 90 %, de unidades de monómero, basado en una cantidad total de unidades de monómero en la estructura del polímero.
4. El copolímero según se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1-3, caracterizada en que el copolímero, además de la al menos una sección **A**, tiene una sección adicional **B** que tiene una concentración local esencialmente constante de monómeros y/o una distribución aleatoria de monómeros, donde la sección **B** adicional comprende unidades de monómeros ionizables **M1** y/o unidades de monómeros que portan cadenas laterales **M2**.

donde

5 R^1 , en cada caso independientemente, es $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2-\text{OM}$,

$-\text{O}-\text{PO}(\text{OM})_2$ y/o $-\text{PO}(\text{OM})_2$,

10 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, $-\text{COOM}$ o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

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

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;

20

$m = 0, 1$ o 2 ,

$p = 0$ o 1 ,

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

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

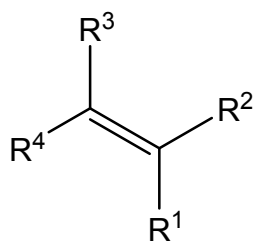
30 en la que A = alquilenos C_2 a C_4 , R^a es H, un grupo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo C_1 a C_{20} ,

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

7. El copolímero de al menos una de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que $R^1 = \text{COOM}$, R^2 y R^5 , de forma independiente, son H, $-\text{CH}_3$ o mezclas de estos, R^3 y R^6 , de forma independiente, son H o $-\text{CH}_3$, preferentemente, H, R^4 y R^7 , de forma independiente, son H o $-\text{COOM}$, 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 $-\text{O}-$.
8. Un proceso para preparar un copolímero, especialmente un copolímero tal como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1-7, donde los monómeros ionizables **m1** y los monómeros que portan cadenas laterales **m2** están polimerizados juntos para formar un gradiente de concentración y/o una estructura de gradiente.
9. El proceso tal como se reivindica en la reivindicación 8, caracterizada por que la polimerización se efectúa mediante una 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. El proceso tal como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 8-9, donde, en una primera etapa a), una parte de los monómeros que portan cadenas laterales **m2** se convierten o polimerizan esencialmente en la ausencia de monómeros ionizables **m1**, y al obtener una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los monómeros que portan cadenas laterales aun no convertidas **m2** se polimerizan junto con los monómeros ionizables **m1**, la polimerización en la etapa a) que se lleva a cabo hasta 1-74 % molar, preferentemente 10-70 % molar, en particular 25-70 % molar, especialmente 28-50 % molar o 30-

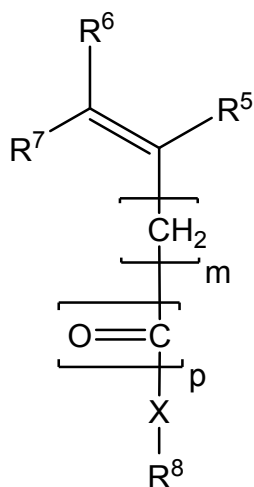
45 % molar, de los monómeros que portan cadenas laterales **m2** han sido convertidos o polimerizados.

11. El proceso tal como se reivindica en al menos una de las
 5 reivindicaciones 8-10, caracterizado por que los monómeros ionizables
m1 tienen una estructura de la fórmula IV:



(IV)

Y los monómeros que portan cadenas laterales **m2** tienen una estructura
 10 de la fórmula V:



(V)

en las que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , m , p y X son tal como se definieron en la reivindicación 7.

5 12. Un copolímero obtenible mediante un proceso tal como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 8-11.

10 13. El uso de un copolímero tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1-7 o de un copolímero tal como se reivindicó en la reivindicación 12 como un dispersante para una composición aglutinante mineral, especialmente para plastificación, para reducción de agua y/o para extensión de la capacidad de trabajo de una composición aglutinante mineral, preferentemente, de una composición de mortero o de hormigón.

15 14. Una composición de aglutinante mineral, especialmente una composición de mortero u hormigón, la que comprende al menos un copolímero tal como se describió en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

20 15. Un cuerpo formado, especialmente un constituyente de una estructura construida, que se puede obtener al curar totalmente una composición aglutinante mineral, tal como se reivindicó en la reivindicación 14, luego de la adición de agua.

Resumen

La presente invención se refiere a un copolímero, especialmente para utilizar como un dispersante para partículas sólidas, en particular para usar como dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que tienen una estructura de polímero y cadenas laterales unidas a esta, que comprenden al menos una unidad de monómero ionizable **M1** y al menos una unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una estructura gradiente en al menos una sección **A** en una dirección a lo largo de la estructura del polímero con respecto a la unidad de monómero ionizable **M1** y/o con respecto a la unidad de monómero que porta cadenas laterales **M2**.