Aditivo que contiene un superplastificante y un copolímero

Campo técnico

La invención hace referencia a una mezcla, especialmente un dispersante para partículas sólidas, en particular un dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que comprende un superplastificante y un copolímero. La invención hace referencia además al uso de una mezcla como dispersante para partículas sólidas, a una composición aglutinante mineral y a una estructura con forma que se puede obtener a partir de estas.

Técnica previa

En la industria de la construcción se usan dispersantes o superplastificantes como agentes de reducción de agua o plastificantes para composiciones aglutinantes minerales, por ejemplo, hormigón, mortero, cementos, yesos y cal. Por lo general, los dispersantes son polímeros orgánicos que se añaden al agua de reposición o se mezclan con las composiciones aglutinantes en forma sólida. De esta forma, es posible de manera favorable alterar la consistencia de la composición aglutinante durante el procesamiento y las

propiedades en estado endurecido.

Los dispersantes particularmente eficaces conocidos son, por ejemplo, polímeros tipo peine a base de policarboxilato (PCE). Los polímeros tipo peine de esta clase tienen una estructura principal del polímero y cadenas laterales unidas a ella. Por ejemplo, se describen polímeros correspondientes en EP 1 138 697 A1 (Sika AG).

Las mezclas de copolímeros que se mencionan, por ejemplo, en EP 1 110 981 A2 (Kao) son igualmente conocidas como mezclas de hormigón. Las mezclas de copolímeros se preparan mediante la conversión de monómeros etilénicamente insaturados en una reacción de polimerización por radicales libres, donde la relación molar de los dos monómeros se altera al menos una vez durante el proceso de polimerización.

Con el fin de lograr un aumento en el desempeño de los polímeros de PCE, hoy por hoy estos se usan en parte en forma de mezclas con superplastificantes adicionales, por ejemplo, lignosulfonatos o condensados de melamina/naftaleno. Las mezclas conocidas son, en efecto, favorables en algunos casos con respecto al desempeño de plastificación. Sin embargo, a menudo tienen un efecto no deseado sobre las características

de fraguado de las composiciones aglutinantes. Más particularmente, las mezclas conocidas pueden prolongar de manera desfavorable el tiempo de fraguado o provocar el cese prematuro del efecto de plastificación.

Esto puede compensarse al menos parcialmente mediante la combinación con mezclas adicionales, por ejemplo, aceleradores y/o retardantes. Sin embargo, esas soluciones habitualmente son de aplicación complicada y costosas.

Por lo tanto, persiste la necesidad de dispersantes mejorados que no presenten las desventajas mencionadas.

Compendio de la invención

Por lo tanto, un objeto de la invención es superar las desventajas mencionadas anteriormente. Más particularmente, se ha de proporcionar un dispersante mejorado, especialmente para partículas sólidas y en particular para composiciones aglutinantes minerales. En particular, el dispersante ha de permitir una plastificación eficaz y un buen procesamiento de composiciones aglutinantes minerales. En particular, se ha de mantener la acción del dispersante durante un período máximo de tiempo. Además, se desea que el dispersante pueda

producirse de manera altamente flexible y controlada.

Se ha descubierto, de manera sorprendente, que esto puede lograrse mediante los elementos de la reivindicación independiente 1.

La esencia de la invención consiste, por consiguiente, en una mezcla, especialmente un dispersante para partículas sólidas, en particular un dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que comprende:

a) un superplastificante y

b) un copolímero con una estructura principal del polímero y cadenas laterales unidas a ella, que comprende al menos una unidad monomérica ionizable **M1** y al menos una unidad monomérica con cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una distribución no aleatoria de las unidades monoméricas **M1** y/o las unidades monoméricas **M2** en una dirección a lo largo de la estructura principal del polímero.

El superplastificante y el copolímero difieren en este aspecto desde un punto de vista químico y/o estructural.

Tal como se ha mostrado, las mezclas de esta clase, en comparación con dispersantes conocidos, dan origen a efectos

de plastificación muy buenos en composiciones aglutinantes minerales que se mantienen de manera adicional durante un período comparativamente largo. Especialmente en comparación con un superplastificante individual o un copolímero individual, las combinaciones de la invención en algunos casos muestran rendimientos de plastificación significativamente mejores. Esto demuestra que el superplastificante y el copolímero interactúan de manera funcional y sinérgica. Además, los superplastificantes usados de acuerdo con la invención y también los copolímeros pueden producirse de manera confiable en una amplia variedad de modificaciones diferentes en métodos eficientes. Por ejemplo, las mezclas de la invención pueden adaptarse a diversos requisitos mediante la mezcla de los superplastificantes y los copolímeros y pueden producirse de manera flexible y controlada.

Otros aspectos de la invención son la materia de otras reivindicaciones independientes. Las modalidades particularmente preferidas de la invención son la materia de las reivindicaciones dependientes.

Formas de implementación de la invención

Un primer aspecto de la presente invención hace referencia a una mezcla, especialmente un dispersante para partículas sólidas, en particular un dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que comprende:

a) un superplastificante y

b) un copolímero con una estructura principal del polímero y cadenas laterales unidas a ella, que comprende al menos una unidad monomérica ionizable **M1** y al menos una unidad monomérica con cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una distribución no aleatoria de las unidades monoméricas **M1** y/o las unidades monoméricas **M2** en una dirección a lo largo de la estructura principal del polímero.

El superplastificante y el copolímero difieren en este aspecto desde un punto de vista químico y/o estructural. Si el superplastificante es un polímero, este tiene especialmente una distribución monomérica aleatoria o estadística.

<u>Superplastificante</u>

En el contexto de la presente, «superplastificante» hace referencia especialmente a una sustancia capaz de mejorar la capacidad de flujo de composiciones de cemento y/o mortero

conformadas por agua y/o de reducir la necesidad de agua de esas composiciones. También se hace referencia a sustancias de esta clase como «plastificantes».

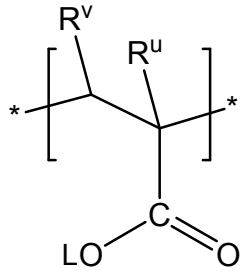
Más particularmente, el superplastificante comprende al menos un representante del grupo que consiste en lignosulfonatos, gluconatos, naftalenosulfonatos, condensados de naftaleno-formaldehído sulfonados, sulfonatos de melamina, copolímeros de vinilo, copolímeros de vinilo sulfonados, policarboxilatos, especialmente ésteres de policarboxilatos, o mezclas de estos.

Más particularmente, el superplastificante es un policarboxilato, especialmente un éter de policarboxilato. Más preferentemente, es un polímero tipo peine con una estructura principal de policarboxilato y cadenas laterales de poliéter, donde las cadenas laterales de poliéter se unen a la estructura principal de policarboxilato a través de grupos de éster, éter, amida y/o imida. Más particularmente, el policarboxilato tiene una distribución monomérica aleatoria o estadística.

Más preferentemente, el superplastificante es un polímero **P** que tiene o consiste en las siguientes unidades de

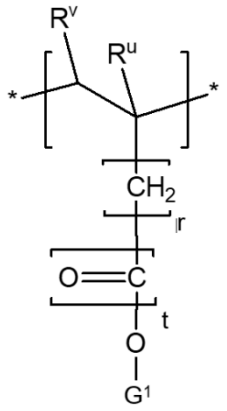
subestructuras:

a) partes molares a de una unidad de subestructura **S1** con la fórmula I



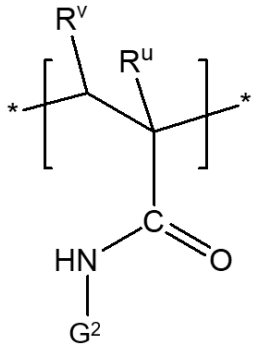
(I)

b) partes molares b de una unidad de subestructura **S2** con la fórmula II



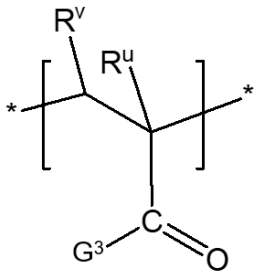
(II)

b) partes molares c de una unidad de subestructura **S3** con la fórmula (III)



(III)

d) partes molares d de una unidad de subestructura **S4** con la fórmula (IV)



(IV)

donde

L representa de manera independiente H^+, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal di or trivalente, un ion de amonio o un grupo de amonio orgánico,

cada R^u es, de manera independiente con respecto a los demás, hidrógeno o un grupo metilo,

cada R^v es, de manera independiente con respecto a los demás, hidrógeno o COOM,

r = 0, 1 o 2,

t = 0 o 1,

G^1 y G^2 son, de manera independiente, un grupo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo C_1 a C_{20} o es $-[A'O]_s-G^4$,

donde A' = alquileno C_2 a C_4, G^4 es H, un grupo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo C_1 a C_{20},

y s = 2-250,

G^3 es, de manera independiente, NH_2, $-NG^5G^6$, $-OG^7NG^8G^9$,

donde G^5 y G^6 son, de manera independiente,

un grupo alquilo, cicloalquilo, alquilarilo o arilo C_1 a C_{20},

o son un grupo hidroxialquilo o son un grupo acetoxietilo (CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-) o un grupo hidroxiisopropilo (HO-CH(CH_3)-CH_2-) o un grupo acetoxiisopropilo (CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-);

o G^5 y G^6 forman juntos un anillo del cual es parte el nitrógeno, con el fin de construir un anillo morfolino o imidazolino;

G^7 es un grupo alquileno C_2-C_4,

G^8 y G^9 representan cada uno, de manera independiente, un grupo alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo o hidroxialquilo C_1 a C_{20},

y donde a, b, c y d representan proporciones molares de las respectivas unidades de subestructuras **S1**, **S2**, **S3** y **S4**, donde

a/b/c/d = (0.1-0.9) / (0.1-0.9) / (0-0.8) / (0-0.8),

especialmente a/b/c/d = (0.3-0.9) / (0.1-0.7) / (0-0.6) / (0-0.4),

preferentemente a/b/c/d = (0.5-0.8) / (0.2-0.4) / (0.001-0.005) / 0

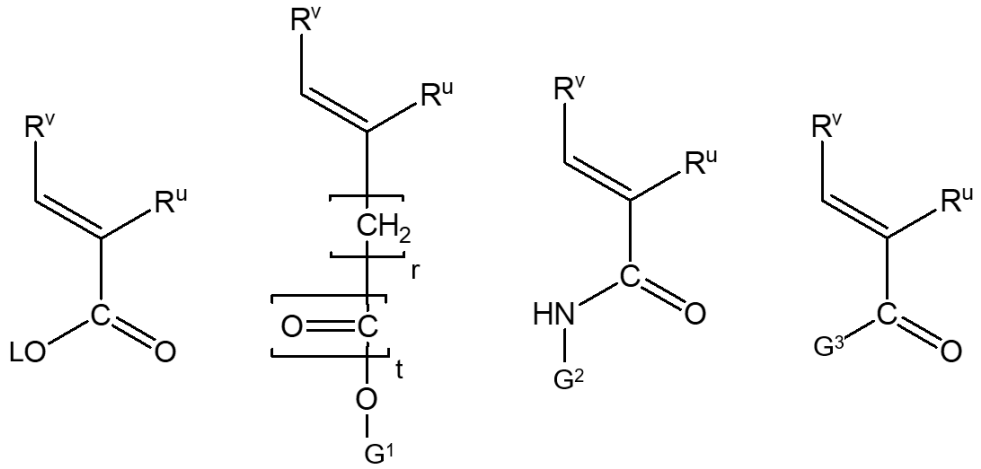
y con la condición de que a + b + c + d = 1.

La secuencia de las unidades de subestructuras **S1**, **S2**, **S3** y

S4 puede ser alternante, en bloques o aleatoria. También es posible que la o las unidades de subestructuras **S1**, **S2**, **S3** y **S4** formen una estructura de gradiente. En principio, también es posible que haya unidades estructurales adicionales presentes además de las unidades de subestructuras **S1**, **S2**, **S3** y **S4**. En particular, las secuencias de las unidades de subestructuras **S1**, **S2**, **S3** y **S4** en el polímero **P** son aleatorias o estadísticas.

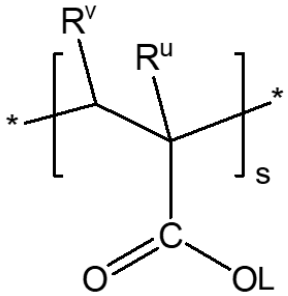
Preferentemente, las unidades de subestructuras **S1**, **S2**, **S3** y **S4** tienen en conjunto una proporción en peso de al menos 50 % en peso, especialmente al menos 90 % en peso, más preferentemente al menos 95 % en peso, en función del peso total del polímero **P**.

La preparación de polímeros **P** es conocida de por sí para el experto en la técnica y puede realizarse, por ejemplo, mediante la polimerización por radicales libres de los monómeros correspondientes con la fórmula (I_m), (II_m), (III_m) and/or (IV_m), que deriva en un polímero **P** con las unidades de subestructuras **S1**, **S2**, **S3** y **S4**. Los radicales R^u, R^v, G^1, G^2, G^3, L, r y t se definen aquí tal como se describió anteriormente en conexión con el polímero **P**.



(I_m) (II_m) (III_m) (IV_m)

Es igualmente posible preparar los polímeros **P** mediante una reacción análoga polimérica de un ácido policarboxílico con la fórmula (V).



(V).

En la reacción análoga polimérica, el ácido policarboxílico con la fórmula (V) se esterifica o amida con los alcoholes o las aminas correspondientes (p. ej., $HO-G^1$, H_2N-G^2, $H-G^3$) y

luego se neutraliza en su mayoría o se neutraliza parcialmente (de acuerdo con la naturaleza del radical L, por ejemplo, con hidróxidos de metales o amoníaco). Los radicales L y el parámetro S se definen aquí tal como se describió anteriormente en conexión con el polímero **P**. Los detalles de la reacción análoga polimérica se describen, por ejemplo, en EP 1 138 697 B1 desde la página 7, línea 20, hasta la página 8, línea 50, y en sus ejemplos, o en EP 1 061 089 B1 desde la página 4, línea 54, hasta la página 5, línea 38, y en sus ejemplos. En una variación de estas, tal como se describe en EP 1 348 729 A1 desde la página 3 hasta la página 5 y en sus ejemplos, el polímero puede prepararse en un estado sólido de la materia. La descripción de estas memorias descriptivas de patentes se incorpora más particularmente mediante esta referencia. Se prefiere la preparación mediante reacción análoga polimérica.

En el polímero **P**, R^v especialmente representa hidrógeno y R^u es preferentemente hidrógeno y/o un grupo metilo.

Preferentemente, en el polímero **P**, r = 0 y t = 1. También de manera favorable, r = 1-2 y t = 0.

Más particularmente, en el polímero **P**, R^v es hidrógeno, R^u es

un grupo metilo, r = 1-2 y t = 0.

G^1 y/o G^2 en el polímero **P**, en cada caso de manera independiente, son de manera favorable $[A'O]_s$-G^4 donde s = 8-200, especialmente 20-70, y A' es un alquileno C_2 a C_4.

En el polímero **P**, G^4, en cada caso de manera independiente, es preferentemente hidrógeno o un grupo metilo.

Muy particularmente, los polímeros **P** favorables son aquellos en los que

a) los radicales R^u y R^v son hidrógeno,

b) r = 0,

c) t = 1,

d) G^1 y G^2, en cada caso de manera independiente, son -$[A'O]_s$-G^4 donde s = 20-70 y A' = alquileno C_2,

e) G^4 representa un grupo metilo y/o

f) a/b/c/d = (0.5-0.8) / (0.2-0.4) / (0.001-0.005) / 0

Son igualmente favorables, los polímeros **P** en los que

a) t = 0 y r = 1-2,

b) G^1, en cada caso de manera independiente, es -$[A'O]_s$-G^4 donde s = 8-200, especialmente 20-70,

c) G^4 representa hidrógeno o un grupo metilo, especialmente

hidrógeno,

d) y/o A' es un alquileno C_2 a C_4, especialmente un alquileno C_2.

Un peso molecular promedio en peso (M_W) del polímero **P** es particularmente 5'000-150'000 g/mol, preferentemente 10'000-100'000 g/mol, especialmente 20'000-90'000 g/mol. El peso molecular promedio en peso (M_w) se determina mediante cromatografía por permeación de gel (GPC, por sus siglas en inglés), donde se usa polietilenglicol (PEG) como estándar.

Los superplastificantes o polímeros **P** correspondientes también son suministrados a nivel comercial por Sika Schweiz AG con la serie de nombre comercial ViscoCrete®.

El superplastificante o el polímero **P** se usa de manera favorable en un estado líquido de la materia. Esto puede lograr una mejora en la distribución y el humedecimiento de las partículas sólidas. Por ejemplo, el superplastificante o el polímero **P** de la composición pueden encontrarse en forma de una solución o dispersión. Especialmente, como una dispersión o solución acuosa.

En principio, sin embargo, también es posible usar el

superplastificante o el polímero **P** como fusión o en un estado sólido de la materia, por ejemplo, en forma de polvo, gránulos o copos.

Copolímero

Las expresiones «monómeros ionizables» y «unidades monoméricas ionizables» hacen referencia especialmente a monómeros o monómeros polimerizados que se encuentran en forma aniónica o con carga negativa con un pH > 10, especialmente un pH > 12. Estos son especialmente grupos donantes de H o grupos ácidos. Más preferentemente, los grupos ionizables son grupos ácidos, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Se le otorga preferencia a los grupos de ácido carboxílico. Los grupos ácidos también pueden adoptar la forma de aniones en forma desprotonada o de una sal con un contraión o catión.

En la presente, se comprende que una «distribución no aleatoria» hace referencia a una distribución no estadística de las unidades monoméricas **M1** y/o las unidades monoméricas **M2**. Esto significa que las unidades monoméricas ionizables **M1** y/o las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** se

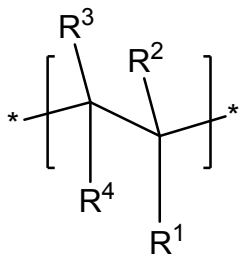
disponen en el copolímero, por ejemplo, de manera alternante o en bloques y/o en una estructura de gradiente.

La estructura de los copolímeros puede analizarse y determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopía por resonancia de espín nuclear (espectroscopía por RMN). Mediante espectroscopía por RMN de ^{13}C y ^{1}H en particular, es posible de una manera conocida de por sí determinar la secuencia de las unidades monoméricas en el copolímero en función de los efectos en los grupos cercanos en el copolímero y mediante evaluaciones estadísticas.

Las unidades monoméricas ionizables **M1** incluyen preferentemente grupos ácidos, especialmente grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico.

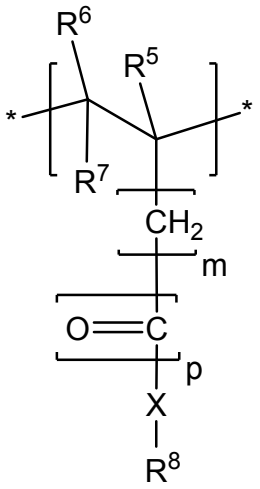
La unidad monomérica con cadenas laterales **M2** incluye especialmente cadenas laterales de óxido de polialquileno, especialmente cadenas laterales de óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno.

Más particularmente, las unidades monoméricas ionizables **M1** tienen una estructura con la fórmula VI:



(VI)

Las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** tienen preferentemente una estructura con la fórmula VII:



(VII)

donde

R^1, en cada caso de manera independiente, es -COOM, $-SO_2-OM$, $-O-PO(OM)_2$ y/o $-PO(OM)_2$,

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

R^4 y R^7, en cada caso de manera independiente, son H, -COOM o un grupo alquilo con entre 1 y 5 átomos de carbono,

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

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

m = 0, 1 o 2,

p = 0 o 1,

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

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

donde A = alquileno C_2 a C_4, R^a es H, o un grupo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo C_1 a C_{20},

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

Una relación molar de las unidades monoméricas **M1** con respecto a las unidades monoméricas **M2** se encuentra de manera favorable 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.

Más particularmente, R^1 = COOM, R^2 = H o CH_3, y R^3 = R^4 = H. Por lo tanto, es posible preparar el copolímero sobre la base de monómeros de ácido acrílico o metacrílico, lo cual es de interés desde un punto de vista económico. Además, los copolímeros de esta clase en el contexto de la presente

producen un efecto de dispersión particularmente buena.

De manera igualmente favorable, R^1 = COOM, R^2 = H, R^3 = H y R^4 = COOM. Los copolímeros correspondientes pueden prepararse sobre la base de monómeros de ácido maleico.

El grupo X en las unidades monoméricas ionizables **M2**, de manera favorable en al menos 75 %mol, particularmente en al menos 90 %mol, especialmente en al menos 95 %mol o al menos 99 %mol de todas las unidades monoméricas **M2**, es -O- (= átomo de oxígeno).

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

En una modalidad particularmente favorable, R^2 y R^5 son cada uno mezclas de 40-60 %mol de H y 40-60 %mol de $-CH_3$.

En una modalidad favorable adicional, R^1 = COOM, R^2 = H, R^5 = $-CH_3$ y R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H.

En otra modalidad favorable, R^1 = COOM, R^2 = R^5 = H o $-CH_3$ y R^3

$= R^4 = R^6 = R^7 = H$.

Los copolímeros especialmente adecuados son aquellos en los que R^1 = COOM; R^2 y R^5 son cada uno de manera independiente H, $-CH_3$ o mezclas de estos; R^3 y R^6 son cada uno de manera independiente H o $-CH_3$, preferentemente H; R^4 y R^7 son cada uno de manera independiente H o –COOM, preferentemente H.
El radical R^8 en las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**, en función de todos los radicales R^8 en las unidades monoméricas, consiste en un óxido de polietileno especialmente en hasta al menos 50 %mol, especialmente al menos 75 %mol, preferentemente al menos 95 %mol o al menos 99 %mol.

Una proporción de unidades de óxido de etileno en función de todas las unidades de óxido de alquileno en el copolímero es especialmente de más de 75 %mol, especialmente más de 90 %mol, preferentemente más de 95 %mol y específicamente 100 %mol.

Más particularmente, R^8 carece esencialmente de grupos hidrofóbicos, especialmente carece de óxidos de alquileno con tres o más átomos de carbono. Esto significa especialmente que una proporción de los óxidos de alquileno con tres o más

átomos de carbono en función de todos los óxidos de alquileno es de menos de 5 %mol, especialmente menos de 2 %mol, preferentemente menos de 1 %mol o menos de 0.1 %mol. En particular, no hay óxidos de alquileno con tres átomos de carbono o más, o la proporción de estos es de 0 %mol.

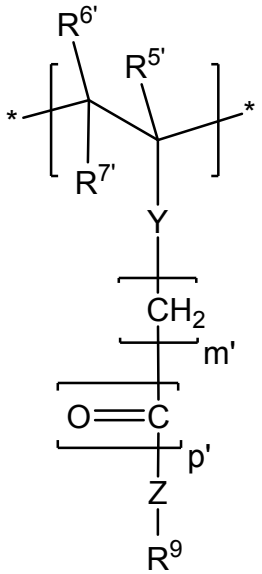
R^a es, de manera favorable, H y/o un grupo metilo. De manera particularmente favorable, A = alquileno C_2 y R^a es H o un grupo metilo.

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

Se otorga una preferencia particular a copolímeros en los que R^1 = COOM; R^2 y R^5, de manera independiente el uno del otro, son H, $-CH_3$ o mezclas de estos; R^3 y R^6, de manera independiente uno del otro, son H o $-CH_3$, preferentemente H; R^4 y R^7, de manera independiente uno del otro, son H o -COOM, preferentemente H; y donde X en al menos 75 %mol, particularmente en al menos 90 %mol, especialmente en al menos 99 %mol de todas las unidades monoméricas **M2** es -O-.

Además, puede resultar favorable que el copolímero comprenda al menos una unidad monomérica **MS** adicional que especialmente sea químicamente diferente con respecto a las unidades monoméricas **M1** y **M2**. En particular, pueden encontrarse presentes múltiples unidades monoméricas **MS** adicionales diferentes. De esta manera, es posible modificar de manera adicional las propiedades del copolímero y ajustarlas, por ejemplo, con respecto a aplicaciones específicas.

De manera particularmente favorable, la o las unidades monoméricas **MS** adicionales son una unidad monomérica con la fórmula VIII:



(VIII)

donde $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, m' y p' son igual que como se define para R^5, R^6, R^7, m y p tal como se describió anteriormente en el

contexto del copolímero;

Y, en cada caso de manera independiente, es un enlace químico u

-O-;

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

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

Los ejemplos favorables de unidades monoméricas **MS** adicionales son aquellos en los que m' = 0, p' = 0, Z e Y representan un enlace químico y R^9 es un grupo alquilarilo con 6-10 átomos de carbono.

Especialmente también son adecuadas unidades monoméricas **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 unidades monoméricas **MS** adicionales en las que m' = 0, p' = 1, Y es un enlace químico, Z es -O- y R^9 es un grupo alquilo y/o un grupo hidroxialquilo con 1-6

átomos de carbono.

De manera particularmente favorable, la o las unidades monoméricas **MS** adicionales consisten en acetato de vinilo polimerizado, (met)acrilato de estireno y/o hidroxialquilo, especialmente acrilato de hidroxietilo.

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

Un peso molecular promedio en peso M_W del copolímero en total se encuentra especialmente en el intervalo de 10'000-150'000 g/mol, de manera favorable 12'000-80'000 g/mol, especialmente 12'000-50'000 g/mol. En el contexto de la presente, se determinan pesos moleculares tales como el peso molecular promedio en peso M_W o el peso molecular promedio en peso M_n mediante cromatografía por permeación de gel (GPC) con polietilenglicol (PEG) como estándar. Esta técnica es conocida de por sí por los expertos en la técnica.

El copolímero es particularmente un polímero con una estructura esencialmente lineal. Esto significa

particularmente que todas las unidades monoméricas del copolímero se disponen en una cadena polimérica simple y/o no ramificada. Específicamente, el copolímero no tiene una estructura con forma de estrella y/o el copolímero no es parte de un polímero ramificado. Más particularmente, el copolímero no es parte de un polímero en el cual haya múltiples cadenas poliméricas, especialmente tres o más, en diferentes direcciones unidas a una molécula central.

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 principal del polímero con respecto a la unidad monomérica ionizable **M1** y/o con respecto a la unidad monomérica con cadenas laterales **M2**.

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

La expresión «estructura de gradiente» o «gradiente de concentración» en la presente es especialmente un cambio

continuo en la concentración local de una unidad monomérica en al menos una sección en una dirección a lo largo de la estructura principal del copolímero. Otra expresión para el «gradiente de concentración» es «pendiente de concentración».

El gradiente de concentración puede ser, por ejemplo, esencialmente constante. Esto corresponde a un aumento o descenso lineal de la concentración local de la respectiva unidad monomérica en la o las secciones **AA** en la dirección de la estructura principal del copolímero. Sin embargo, también es posible que el gradiente de concentración cambie en la dirección de la estructura principal del copolímero. En este caso, existe un aumento o descenso no lineal de la concentración local de la respectiva unidad monomérica. El gradiente de concentración se extiende especialmente a través de al menos 10, especialmente al menos 14, preferentemente al menos 20 o al menos 40 unidades monoméricas del copolímero.

En cambio, no se hace referencia a los cambios abruptos o drásticos en la concentración de monómeros como los que se producen, por ejemplo, en el caso de copolímeros de bloque como un gradiente de concentración.

La expresión «concentración local» en el contexto de la

presente hace referencia a la concentración de un monómero particular en un punto determinado en la estructura principal del polímero. En la práctica, la concentración local o la media de la concentración local puede determinarse, por ejemplo, mediante la determinación de 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 relación de la fracción molar de un monómero particular convertido dentro del período de tiempo en cuestión con respecto a la cantidad molar total de los monómeros convertidos dentro del período de tiempo en cuestión.

Las conversiones de los monómeros pueden determinarse de una manera conocida de por sí, por ejemplo, con la ayuda de cromatografía líquida, especialmente una cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés), teniendo en cuenta las cantidades de monómeros usados. La estructura de los copolímeros también puede determinarse tal como se indicó anteriormente mediante espectroscopía por RMN de ^{13}C y ^{1}H.

El copolímero también puede tener más de una sección **AA** con

una estructura de gradiente, especialmente dos, tres, cuatro o incluso más secciones **AA**, que se disponen en sucesión, por ejemplo. De encontrarse presentes, diferentes estructuras de gradiente o pendientes de concentración pueden encontrarse presentes cada una en las diferentes secciones **AA**.

Preferentemente, en la o las secciones **AA**, una concentración local de la o las unidades monoméricas ionizables **M1** aumenta de manera continua a lo largo de la estructura principal del polímero, mientras que una concentración local de la o las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** disminuye de manera continua a lo largo de la estructura principal del polímero, o viceversa.

Una concentración local de la unidad monomérica ionizable **M1** en el primer extremo de la o las secciones **AA** es especialmente menor que en el segundo extremo de la sección **AA**, mientras que una concentración local de la unidad monomérica con cadenas laterales **M2** en el primer extremo de la sección **AA** es mayor que en el segundo extremo de la sección **AA**, o viceversa.

Más particularmente, en caso de una división de la o las secciones **AA** en 10 subsecciones de igual longitud, la

concentración local promediada de la o las unidades monoméricas ionizables **M1** en las respectivas subsecciones a lo largo de la estructura principal del polímero aumenta en al menos 3, especialmente en al menos 5 u 8 subsecciones sucesivas, mientras que la concentración local promediada de la o las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** en las respectivas subsecciones a lo largo de la estructura principal del polímero disminuye en al menos 3, especialmente en al menos 5 u 8 subsecciones sucesivas, o viceversa.

Específicamente, un aumento o descenso de la concentración local promediada de la o las unidades monoméricas ionizables **M1** en las subsecciones sucesivas es esencialmente constante, mientras que, de manera favorable, un descenso o aumento de la concentración local promediada de la o las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** en las subsecciones sucesivas es asimismo esencialmente constante.

En una modalidad favorable, la o las secciones **AA** con la estructura de gradiente, en función del peso total de la estructura principal del polímero, tienen una longitud de al menos 30 %, especialmente al menos 50 %, preferentemente al menos 75 % o 90 %.

De manera favorable, la o las secciones **AA**, en función de una cantidad total de unidades monoméricas en la estructura principal del polímero, tienen una proporción de al menos 30 %, especialmente al menos 50 %, preferentemente al menos 75 % o 90 % de unidades monoméricas.

En particular, la o las secciones **AA**, en función del peso molecular promedio en peso del copolímero en total, tienen 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 particular importancia.

La o las secciones **AA** con el gradiente de concentración comprenden de manera favorable 5-70, especialmente 7-40, preferentemente 10-25 unidades monoméricas **M1** y 5-70, especialmente 7-40, preferentemente 10-25 unidades monoméricas **M2**.

Más particularmente, el copolímero consiste en hasta al menos 50 %mol, en particular al menos 75 %mol, especialmente al menos 90 %mol o 95 %mol en unidades monoméricas ionizables **M1** y unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**.

Es favorable cuando al menos 30 %mol, especialmente al menos 50 %mol, preferentemente al menos 75 %mol, en particular al menos 90 %mol o al menos 95 %mol de las unidades monoméricas ionizables **M1** se encuentra en al menos una sección **AA** con una estructura de gradiente.

De manera igualmente favorable, al menos 30 %mol, especialmente al menos 50 %mol, preferentemente al menos 75 %mol, en particular al menos 90 %mol o al menos 95 %mol de las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** se encuentra en al menos una sección con una estructura de gradiente.

Se prefiere especialmente que las dos últimas condiciones mencionadas anteriormente se apliquen de manera simultánea.

En otra modalidad favorable, el copolímero, además de la o las secciones **AA** con 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 en toda la sección **AB**. La sección **AB** puede consistir, por ejemplo, en una sola clase de monómeros o en múltiples monómeros diferentes en distribución aleatoria. En la sección **AB**, sin embargo, especialmente no hay ninguna estructura de gradiente

y ningún gradiente de concentración a lo largo de la estructura principal del polímero.

El copolímero también puede 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.

Preferentemente, la o las secciones **AA** colindan directamente con la sección **AB** adicional.

Se ha descubierto, de manera sorprendente, que los copolímeros de esta clase son incluso más favorables en algunas circunstancias con respecto al efecto de plastificación y su mantenimiento a lo largo del tiempo.

Más particularmente, la sección **AB** adicional comprende unidades monoméricas ionizables **M1** y/o unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**.

En función de todas las unidades monoméricas presentes, la sección **AB** adicional, en una modalidad de la invención, por ejemplo, comprende de manera favorable al menos 30 %mol, especialmente al menos 50 %mol, preferentemente al menos

75 %mol, en particular al menos 90 %mol o al menos 95 %mol de unidades monoméricas ionizables **M1**. Cualquier proporción de unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** presentes en la sección **AB** adicional es particularmente inferior a 25 %mol, especialmente inferior a 10 %mol o inferior a 5 %mol, en función de todas las unidades monoméricas **M1** en la sección adicional. Más particularmente, no hay unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** en la sección **AB** adicional.

En una implementación adicional y particularmente favorable de la invención, la sección **AB** adicional, en función de todas las unidades monoméricas presentes, comprende al menos 30 %mol, especialmente al menos 50 %mol, preferentemente al menos 75 %mol, en particular al menos 90 %mol o al menos 95 %mol de unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**. En este caso, cualquier proporción de unidades monoméricas ionizables **M1** presentes en la sección **AB** adicional es en particular inferior a 25 %mol, especialmente inferior a 10 %mol o inferior a 5 %mol, en función de todas las unidades monoméricas **M2** en la sección **AB** adicional. Más particularmente, no hay unidades monoméricas ionizables **M1** en la sección **AB** adicional.

Se ha descubierto que es adecuado que la sección **AB** adicional

comprenda un total de 5-70, especialmente 7-40, preferentemente 10-25 unidades monoméricas. Estas son especialmente unidades monoméricas ionizables **M1** y/o unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**.

Una relación de la cantidad de unidades monoméricas en la o las secciones **AA** con estructura de gradiente con respecto a la cantidad de unidades monoméricas en la o las secciones **AB** adicionales con la concentración local esencialmente constante se encuentra de manera favorable en el intervalo de 99:1-1:99, especialmente 10:90-90:10, preferentemente 80:20-20:80, especialmente 70:30-30:70.

De encontrarse presente/s, la o las unidades monoméricas **MS** adicionales pueden ser parte de la o las secciones **AA** y/o de la sección **AB** adicional. También es posible que la o las unidades monoméricas **MS** adicionales sean parte de una sección adicional del copolímero. Más particularmente, diferentes unidades monoméricas **MS** adicionales pueden encontrarse presentes en las diferentes secciones.

De encontrarse presente/s en la o las secciones **AA**, la o las unidades monoméricas **MS** adicionales tienen de manera favorable una proporción en la o las secciones **AA** de 0.001-80 %mol, preferentemente 20-75 %mol, especialmente 30-

70 %mol, en función de todas las unidades monoméricas en la primera sección **AA**.

De encontrarse presente/s en la o las secciones **AB**, la o las unidades monoméricas **MS** adicionales especialmente tienen una proporción en la sección **AB** adicional de 0.001-80 %mol, preferentemente 20-75 %mol, especialmente 30-70 %mol o 50-70 %mol, en función de todas las unidades monoméricas en la sección **AB** adicional.

En una modalidad favorable, la o las unidades monoméricas **MS** adicionales se encuentran presentes en la o las secciones **AA** y/o en la sección **AB** adicional con una proporción de 20-75 %mol, especialmente 30-70 %mol, en función de todas las unidades monoméricas en la respectiva sección.

En una modalidad favorable adicional, el copolímero consiste en la o las secciones **AA**. En otra modalidad favorable, el copolímero consiste en la o las secciones **AA** y la sección **AB** adicional. Este último caso en particular produce efectos de plastificación muy buenos y de larga duración.

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 favorable tiene al menos uno o más de los siguientes elementos:

i) El copolímero consiste en hasta al menos 75 %mol, especialmente al menos 90 %mol o 95 %mol en unidades monoméricas ionizables **M1** y unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**;

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

iii) La sección **AB** adicional comprende unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**, especialmente al menos 50 %mol, preferentemente al menos 75 %mol, en particular al menos 90 %mol o al menos 95 %mol, en función de todas las unidades monoméricas presentes en la sección **AB**. Cualquier proporción de unidades monoméricas ionizables **M1** presentes en la sección **AB** adicional es de menos de 25 %mol, especialmente menos de 10 %mol o menos de 5 %mol, en función de todas las unidades monoméricas **M2** en la sección **AB** adicional.

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

v) R^1 es COOM;

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

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

viii) m = 0 y p = 1;

ix) X = -O-

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

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

Se prefiere especialmente un copolímero que consista en secciones **AA** y **AB** que tenga al menos todos los elementos (i)-(iv). Se prefiere aun más un copolímero con todos los elementos (i)-(xi). Se prefiere incluso más un copolímero que cumpla con todos los elementos (i)-(xi) en las versiones preferidas en cada caso.

Copolímero con estructura de bloque

Es igualmente favorable un copolímero que comprenda al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, donde el primer bloque **A** tenga una unidad monomérica ionizable **M1** con la fórmula VI y el segundo bloque **B** tenga una unidad monomérica con cadenas laterales **M2** con la fórmula VII.

Más particularmente, cualquier proporción de unidades monoméricas **M2** presentes en el primer bloque **A** es de menos de 25 %mol, especialmente no más de 10 %mol, en función de todas

las unidades monoméricas **M1** en el primer bloque **A**, y cualquier proporción de unidades monoméricas **M1** presentes en el segundo bloque **B** es de menos de 25 %mol, especialmente no más de 10 %mol, en función de todas las unidades monoméricas **M2** en el segundo bloque **B**.

Múltiples unidades monoméricas diferentes **M1** con la fórmula VI y/o múltiples diferentes unidades monoméricas **M2** con la fórmula VII pueden encontrarse presentes en el copolímero de bloque de la invención.
Las unidades monoméricas **M1** y cualquier unidad monomérica adicional en el primer bloque **A** se encuentran especialmente en una distribución estadística o aleatoria. Asimismo, las unidades monoméricas **M2** y cualquier unidad monomérica adicional en el segundo bloque **B** se encuentran especialmente en una distribución estadística o aleatoria.

En otras palabras, el o los bloques **A** y/o el o los bloques **B** preferentemente adoptan cada uno la forma de un polímero componente con una distribución monomérica aleatoria.

El o los primeros bloques **A** comprenden de manera favorable 5-70, especialmente 7-40, preferentemente 10-25 unidades monoméricas **M1** y/o el o los segundos bloques **B** comprenden 5-

70, especialmente 7-50, preferentemente 20-40 unidades monoméricas **M2**.

Preferentemente, cualquier proporción de unidades monoméricas **M2** presentes en el primer bloque **A** es de menos de 15 %mol, particularmente menos de 10 %mol, especialmente menos de 5 %mol o menos de 1 %mol, en función de todas las unidades monoméricas **M1** en el primer bloque **A**. Además, cualquier proporción de unidades monoméricas **M1** presentes en el segundo bloque **B** es, de manera favorable, inferior a 15 %mol, particularmente inferior a 10 %mol, especialmente menos de 5 %mol o menos de 1 %mol, en función de todas las unidades monoméricas **M2** en el segundo bloque **B**. De manera favorable, ambas condiciones se cumplen al mismo tiempo.

De manera especialmente favorable, por ejemplo, cualquier proporción de unidades monoméricas **M2** presentes en el primer bloque **A** es de menos de 15 %mol (en función de todas las unidades monoméricas **M1** en el primer bloque **A**) y cualquier proporción de unidades monoméricas **M1** presentes en el segundo bloque **B** es de menos de 10 %mol (en función de todas las unidades monoméricas **M2** en el segundo bloque **B**).

Por lo tanto, las unidades monoméricas **M1** y **M2** se encuentran

esencialmente separadas en el espacio, lo cual beneficia el efecto de dispersión del copolímero de bloque y resulta favorable con respecto a problemas de demora.

El primer bloque **A**, en función de todas las unidades monoméricas en el primer bloque **A**, consiste en particular en hasta al menos 20 %mol, particularmente al menos 50 %mol, especialmente al menos 75 %mol o al menos 90 %mol en unidades monoméricas ionizables **M1** con la fórmula VI. El segundo bloque **B**, en función de todas las unidades monoméricas en el segundo bloque **B** , consiste de manera favorable en hasta al menos 20 %mol, particularmente al menos 50 %mol, especialmente al menos 75 %mol o al menos 90 %mol en unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** con la fórmula VII.

Una relación molar de las unidades monoméricas **M1** con respecto a las unidades monoméricas **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, más preferentemente 1.0-3.7 o 2-3.5. Esto logra un efecto de dispersión óptimo en composiciones aglutinantes minerales.

De manera adicional, puede ser favorable que el copolímero con estructura de bloque comprenda al menos una unidad

monomérica **MS** adicional tal como se describió anteriormente. En particular, pueden encontrarse presentes múltiples unidades monoméricas **MS** adicionales diferentes. De esta manera, es posible modificar de manera adicional las propiedades del copolímero y ajustarlas, por ejemplo, con respecto a aplicaciones específicas.

La o las unidades monoméricas **MS** adicionales pueden ser parte del primer bloque **A** y/o del segundo bloque **B**. También es posible que la o las unidades monoméricas **MS** adicionales sean parte de un bloque adicional del copolímero. Más particularmente, diferentes unidades monoméricas **MS** pueden encontrarse presentes en los diferentes bloques.

De encontrarse presente/s en el primer bloque **A**, la o las unidades monoméricas **MS** adicionales tienen de manera favorable una proporción en el primer bloque **A** de 0.001-80 %mol, preferentemente 20-75 %mol, especialmente 30-70 %mol, en función de todas las unidades monoméricas en el primer bloque **A**.

De encontrarse presente/s en el segundo bloque **B**, la o las unidades monoméricas **MS** adicionales especialmente tienen una proporción en el segundo bloque **B** de 0.001-80 %mol,

preferentemente 20-75 %mol, especialmente 30-70 %mol o 50-70 %mol, en función de todas las unidades monoméricas en el segundo bloque **B**.

En una modalidad favorable, la o las unidades monoméricas **MS** adicionales se encuentran presentes en el primer bloque **A** y/o en el segundo bloque **B** con una proporción de 20-75 %mol, especialmente 30-70 %mol, en función de todas las unidades monoméricas en el respectivo bloque.

En una modalidad favorable adicional, hay al menos un bloque **C** adicional dispuesto entre el primer bloque **A** y el segundo bloque **B**, que difiere desde el punto de vista químico y/o estructural con respecto al primer y segundo bloque.

De manera favorable, el o los bloques **C** comprenden o consisten en unidades monoméricas **MS** tal como se describió anteriormente. Sin embargo, también es posible que haya unidades monoméricas adicionales presentes además de las unidades monoméricas **MS** o en lugar de estas.

Más particularmente, el o los bloques **C** adicionales consisten en hasta al menos 50 %mol, especialmente al menos 75 %mol, preferentemente al menos 90 %mol o al menos 95 %mol en

unidades monoméricas **MS** tal como se describió anteriormente.

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

Son igualmente 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 apariciones del primer bloque **A** y una aparición del segundo bloque **B**, o copolímeros de bloque que contienen una aparición del primer bloque **A** y dos apariciones del segundo bloque **B**. Los copolímeros de bloque de esta clase especialmente adoptan la forma de copolímeros de tribloque, copolímeros de tetrabloque o copolímeros de pentabloque, preferentemente copolímeros de tribloque. En los copolímeros de tetrabloque y los copolímeros de pentabloque hay uno o dos bloques adicionales presentes, por ejemplo, bloques del tipo de bloque **C** tal como se describió anteriormente.

Un copolímero de bloque particularmente favorable tiene al menos uno o más de los siguientes elementos:

i) El bloque **A** tiene 7-40, especialmente 10-25 unidades

monoméricas **M1** y el bloque **B** tiene 7-50, especialmente 20-40 unidades monoméricas **M2**,

ii) El primer bloque **A**, en función de todas las unidades monoméricas en el primer bloque **A**, consiste en hasta al menos 75 %mol, preferentemente al menos 90 %mol en la unidad monomérica ionizable **M1**;

iii) El segundo bloque **B**, en función de todas las unidades monoméricas en el segundo bloque **B**, consiste en hasta al menos 75 %mol, preferentemente al menos 90 %mol en unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**;

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

v) R^1 es COOM;

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

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

viii) m = 0 y p = 1;

ix) X = -O-

x) A = alquileno 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 consista en los bloques **A** y **B** que tenga al menos todos los

elementos (i)-(iv). Se prefiere además un copolímero de dibloque con todos los elementos (i)-(xi). Se prefiere incluso más un copolímero de dibloque que cumpla con todos los elementos (i)-(xi) en las versiones preferidas en cada caso.

Es igualmente favorable un copolímero de tribloque que consista en los bloques **A**, **B** y **C**, especialmente en la secuencia A-C-B, donde el copolímero de tribloque tenga al menos todos los elementos (i) - (iv). Se prefiere además un copolímero de tribloque con todos los elementos (i)-(xi). Se prefiere incluso más un copolímero de tribloque que cumpla con todos los elementos (i)-(xi) en las versiones preferidas en cada caso. El bloque **C** comprende de manera favorable unidades monoméricas **MS** tal como se describió anteriormente, o el bloque **C** consiste en esas unidades.

En una modalidad específica, estos copolímeros de dibloque o copolímeros de tribloque también incluyen, en el bloque **A** y **B**, una unidad monomérica **MS** adicional tal como se describió anteriormente, especialmente una unidad monomérica **MS** adicional con la fórmula VIII.

Preparación de copolímeros

Un aspecto adicional de la presente invención hace referencia a un proceso para preparar un copolímero, especialmente un copolímero tal como se describió anteriormente, donde los monómeros ionizables **m1** y los monómeros con cadenas laterales **m2** se polimerizan juntos para formar una distribución no aleatoria de los monómeros ionizables **m1** y/o los monómeros con cadenas laterales **m2**.

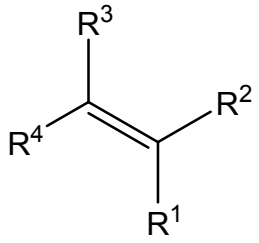
Los monómeros ionizables **m1**, al momento de la finalización de la polimerización, corresponden a las unidades monoméricas ionizables **M1** mencionadas anteriormente del copolímero. Los monómeros con cadenas laterales **m2**, al momento de la finalización de la polimerización, corresponden igualmente a las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** descritas anteriormente.

Los monómeros con 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 ionizables **m1** incluyen preferentemente grupos ácidos, especialmente grupos de ácido carboxílico, ácido

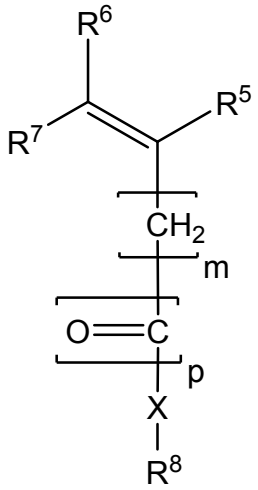
sulfónico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico.

Más particularmente, los monómeros ionizables **m1** tienen una estructura con la fórmula IX:



(IX)

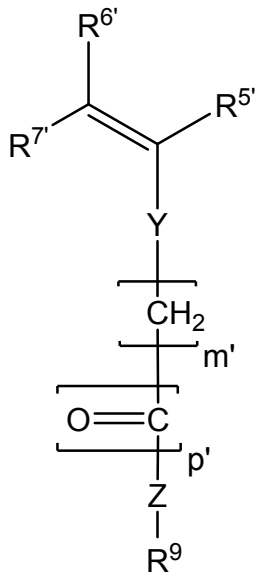
Las unidades monoméricas con cadenas laterales **m2** tienen preferentemente una estructura con la fórmula X:



(X)

donde R^1-R^8, los grupos X y los parámetros m y p se definen tal como se describió anteriormente en conexión con el copolímero.

En una modalidad favorable adicional, hay al menos un monómero **ms** adicional presente durante la polimerización, que se polimeriza, y es especialmente un monómero con la fórmula XI:



(XI)

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

El copolímero se prepara especialmente mediante una polimerización por radicales libres viva.

Una polimerización por radicales libres puede dividirse básicamente en tres etapas: inicio, desarrollo y terminación.

La «polimerización por radicales libres viva » también se denomina «polimerización por radicales libres controlada» y es conocida de por sí para el experto en la técnica en otros contextos. La expresión abarca procesos de desarrollo de cadenas en los que esencialmente no tiene lugar ninguna reacción de terminación de cadenas (transferencia y terminación). Por lo tanto, la polimerización por radicales libres viva se produce esencialmente en ausencia de reacciones de transferencia o terminación irreversibles. Estos criterios pueden cumplirse, por ejemplo, cuando el iniciador de la polimerización ya se usó en una etapa muy temprana durante la polimerización y hay un intercambio entre especies de reactividad diferente que tiene lugar al menos con la misma rapidez que la propagación de cadenas en sí misma. Especialmente, la cantidad de extremos de cadenas activos permanece esencialmente constante durante la polimerización. Esto permite un desarrollo esencialmente simultáneo de las cadenas que continúa durante la totalidad del proceso de polimerización. Esto produce de manera acorde una distribución reducida del peso molecular o polidispersidad.

En otras palabras, la polimerización por radicales libres controlada o polimerización por radicales libres viva es

particularmente destacable para reacciones de terminación o transferencia reversibles o incluso ausentes. Después del inicio, los sitios activos se conservan de manera acorde durante la totalidad de la reacción. Todas las cadenas poliméricas se forman (inician) de manera simultánea y se desarrollan de manera continua durante el período de tiempo total. La funcionalidad de radicales libres del sitio activo se conserva idealmente incluso después de la conversión completa de los monómeros que se han de polimerizar. Esta propiedad excepcional de las polimerizaciones controladas permite la preparación de estructuras bien definidas tales como copolímeros de bloque o gradiente a través de la incorporación en secuencia de diferentes monómeros.

En cambio, en la polimerización por radicales libres convencional tal como se describe, por ejemplo, en EP 1 110 981 A2 (Kao), las tres etapas (inicio, desarrollo y terminación) tienen lugar en paralelo. La vida útil de cada una de las cadenas activas en desarrollo es muy baja y la concentración de monómeros durante el desarrollo de una cadena permanente esencialmente constante. Las cadenas poliméricas formadas de esa manera no tienen ningún sitio activo adecuado para una incorporación de monómeros adicionales. Por lo tanto, este mecanismo no permite ningún

control sobre la estructura de los polímeros. Por lo tanto, la preparación de estructuras de gradiente o bloque por medio de una polimerización por radicales libres convencional normalmente no es posible (véase, por ejemplo,"Polymere: Synthese, Synthese und Eigenschaften” [Polymers: Synthesis, Synthesis and Properties]; autores: Koltzenburg, Maskos, Nuyken; publicado por: Springer Spektrum; ISBN: 97-3-642-34772-6 y "Fundamentals of Controlled/living Radical Polymerization"; publicado por: Royal Society of Chemistry; editores: Tsarevsky, Sumerlin; ISBN: 978-1-84973-425-7).

Por lo tanto, existe una clara distinción entre una «polimerización por radicales libres viva » y una «polimerización por radicales libres» convencional o polimerización libre llevada a cabo de manera no viva o no controlada.

La polimerización se efectúa preferentemente mediante una polimerización por incorporación, fragmentación y transferencia de cadenas reversible (RAFT, por sus siglas en inglés), una polimerización mediada por nitróxidos (NMP, por sus siglas en inglés) y/o una polimerización de radicales por transferencia de átomos (ATRP, por sus siglas en inglés).

En la polimerización por incorporación, fragmentación y transferencia de cadenas reversible, se logra el control sobre la polimerización mediante una reacción de transferencia de cadenas reversible. Específicamente, una cadena de radicales libres en desarrollo se añade a lo que se denomina un «agente de RAFT», lo cual lleva a la formación de un radical libre intermedio. Luego el agente de RAFT se fragmenta, de manera tal de reformar otro agente de RAFT y un radical libre disponible para la propagación. De esta manera, la probabilidad de propagación se distribuye de manera uniforme en todas las cadenas. La longitud promedio de las cadenas del polímero que se forma es proporcional a la concentración del agente de RAFT y a la conversión de las reacciones. Los agentes de RAFT que se usan son especialmente compuestos de azufre orgánicos. Son particularmente adecuados los ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y/o xantatos. La polimerización puede iniciarse de manera convencional por medio de iniciadores o una autoiniciación térmica.

En la polimerización mediada por nitróxidos, los nitróxidos reaccionan de manera reversible con el extremo activo de la cadena para formar lo que se denomina una especie latente. El equilibrio entre extremos de cadenas activos e inactivos se

inclina en gran medida hacia el lado de las especies latentes, lo cual significa que la concentración de especies activas es muy baja. De esa manera, se minimiza la probabilidad de dos cadenas activas que se encuentren y terminen. Un ejemplo de un agente de NMP adecuado es N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO).

En la polimerización de radicales por transferencia de átomos (ATRP), la concentración de radicales libres se reduce mediante la incorporación de un complejo de metales de transición y un agente de control (a base de halógeno) en una medida tal que las reacciones de terminación de cadenas, tales como la desproporcionación o recombinación, se supriman de manera muy sustancial.

En el contexto de la presente, se ha descubierto que la polmerización por incorporación, fragmentación y transferencia de cadenas reversible (RAFT) es particularmente preferible.

El iniciador usado para la polimerización es más preferentemente un compuesto azo y/o un peróxido como iniciador de radicales libres, que es al menos un representante seleccionado dentro del grupo que consiste en peróxido de dibenzoilo (DBPO), peróxido de di-terc-butilo,

peróxido de diacetilo, azobisisobutironitrilo (AIBN), diclorhidrato de α,α'-azodiisobutiramidina (AAPH) y/o azobisisobutiramidina (AIBA).

Si la polimerización se efectúa en una solución acuosa o en agua, se usa diclorhidrato de α,α'-azodiisobutiramidina (AAPH) de manera favorable como iniciador.

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

Se ha descubierto de manera adicional que es favorable que la polimerización se efectúe al menos parcialmente, preferentemente por completo, en una solución acuosa.

Más particularmente, durante la polimerización, se altera al menos temporalmente una relación molar de monómeros libres ionizables **m1** con respecto a monómeros con cadenas laterales libres **m2**.

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

una estructura de gradiente.

Opcionalmente, durante la polimerización, se efectúa un cambio continuo o un cambio por etapas de la relación molar de los monómeros ionizables libres **m1** con respecto a los monómeros con cadenas laterales libres **m2**. Este cambio por etapas se efectúa especialmente antes de la realización del cambio continuo. De esta manera, por ejemplo, se puede obtener un copolímero comprende dos o más secciones con una estructura diferente.

Para la formación de copolímeros con estructuras de bloque y/o gradiente, los monómeros ionizables **m1** y los monómeros con cadenas laterales **m2** preferentemente se añaden al menos parcialmente en momentos diferentes.

En una modalidad preferida adicional, en la polimerización, en una primera etapa a), una parte de los monómeros ionizables **m1** se convierte o polimeriza y, después de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los monómeros ionizables **m1** aún no convertidos se polimerizan junto con los monómeros con cadenas laterales **m2**. Especialmente, la etapa a) se efectúa esencialmente en ausencia de monómeros con cadenas laterales **m2**.

De esta forma, de una manera simple y económica, se puede preparar un copolímero con una sección que consista esencialmente en monómeros ionizables polimerizados **m1** seguida por una sección con estructura de gradiente.

De acuerdo con una modalidad muy particularmente preferida, en la polimerización, en una primera etapa a), una parte de los monómeros con cadenas laterales **m2** se convierte o polimeriza y, después de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los monómeros con cadenas laterales **m2** aún no convertidos se polimerizan junto con los monómeros ionizables **m1**. Especialmente, la etapa a) se efectúa esencialmente en ausencia de monómeros ionizables **m1**.

De esta forma, por ejemplo, de una manera simple y económica, se puede preparar un copolímero con una sección que consista esencialmente en monómeros con cadenas laterales polimerizados **m2** seguida por una sección con estructura de gradiente.

Aquí es favorable llevar a cabo las etapas a) y b) en sucesión inmediata. De esta manera, es posible mantener la

reacción de polimerización en las etapas a) y b) en el mejor grado posible.

La polimerización en la etapa a) se lleva a cabo especialmente hasta que se haya convertido o polimerizado un 0.1-100 %mol, especialmente 1-95 %mol, preferentemente 10-90 %mol, en particular 25-85 %mol de los monómeros ionizables **m1** o de los monómeros con cadenas laterales **m2**.

La conversión de los monómeros **m1** y **m2** o el progreso de la polimerización se puede monitorear de una manera conocida de por sí, por ejemplo, con la ayuda de cromatografía líquida, especialmente cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).

Más particularmente, el copolímero consiste en hasta al menos 50 %mol, en particular al menos 75 %mol, especialmente al menos 90 %mol o 95 %mol en monómeros ionizables polimerizados **m1** y monómeros con cadenas laterales polimerizados **m2**.

El copolímero puede prepararse en forma líquida o sólida. Más preferentemente, el copolímero se encuentra presente como constituyente de una solución o dispersión, donde una proporción del copolímero es especialmente de 10-90 % en

peso, preferentemente 25-65 % en peso. Esto significa que el copolímero puede añadirse, por ejemplo, de manera muy eficiente a las composiciones aglutinantes. Si el copolímero se prepara en solución, especialmente en solución acuosa, también es posible dispensarlo con procesamiento adicional.

De acuerdo con otra modalidad favorable, se prepara un copolímero en un estado sólido de la materia, especialmente en forma de un polvo, en forma de gránulos y/o láminas. Esto simplifica especialmente el transporte de los copolímeros. Las soluciones o dispersiones de los copolímeros pueden convertirse al estado sólido de la materia, por ejemplo, mediante secado por aspersión.

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

<u>Preparación de copolímeros con estructura de gradiente</u>

Se ha descubierto que el siguiente procedimiento es particularmente preferible para la preparación de copolímeros

que comprendan una estructura de gradiente: en una primera etapa a), se hace que al menos una parte de los monómeros con cadenas laterales **m2** reaccione o se polimerice y, después de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los monómeros ionizables **m1** se polimerizan junto con monómeros con cadenas laterales **m2** aún no convertidos. La etapa a) se efectúa en particular en ausencia de monómeros ionizables **m1**.

También es posible, en una primera etapa a), hacer que al menos una parte de los monómeros ionizables **m1** reaccione o se polimerice y, después de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), hacer que los monómeros con cadenas laterales **M2** se polimericen, opcionalmente junto con cualquier monómero ionizable aún no convertido **m1**. La etapa a) se efectúa en particular en ausencia de monómeros ionizables **m2**.

Más particularmente, mediante el proceso anterior, es posible de una manera eficiente y económica preparar copolímeros que tengan una sección que consista esencialmente en monómeros con cadenas laterales polimerizados **m2** seguida por una sección con estructura de gradiente.

La polimerización en la etapa a) se lleva a cabo especialmente hasta que se haya convertido o polimerizado un 1-74 %mol, preferentemente 10-70 %mol, en particular 25-70 %mol, especialmente 28-50 %mol o 30-45 %mol de los monómeros con cadenas laterales **m2** de los monómeros ionizables **m1**.

En una modalidad favorable adicional, en la etapa a) y/o en la etapa b), existe al menos un monómero polimerizable adicional **ms** con la fórmula XI tal como se describió anteriormente. El o los monómeros polimerizables adicionales **ms** en este caso se polimerizan especialmente junto con el monómero **m1** y/o el monómero **m2**.

De manera alternativa, es posible, además de la etapa a) y la etapa b), proporcionar una etapa adicional c) para la polimerización del o de los monómeros polimerizables **ms** adicionales. De esta forma, es posible preparar un copolímero que tenga una sección **C** adicional. Más particularmente, la etapa c) puede llevarse a cabo entre la etapa a) y la etapa b) a tiempo. Por lo tanto, la sección **C** adicional se dispone entre las secciones **AA** y **AB** en el espacio.

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 puede disponerse después de la sección **AA** o antes de la sección **AB**.

Las proporciones, relaciones y configuraciones favorables de los monómeros **m1**, **m2**, **ms** y de cualquier monómero adicional corresponden a las proporciones, relaciones y configuraciones ya citadas anteriormente, que se han descrito en conexión con las unidades monoméricas **M1**, **M2** y **MS**.

Preparación de un copolímero con estructura de bloque

Se ha descubierto que el siguiente procedimiento es particularmente preferible para la preparación de copolímeros que comprendan una estructura de bloque: en una primera etapa a), se hace que al menos una parte de los monómeros con cadenas laterales **m2** reaccione o se polimerice y, después de lograr una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), los monómeros ionizables **m1** se polimerizan, opcionalmente junto con monómeros con cadenas laterales **m2** aún no convertidos. La etapa a) se efectúa en particular en ausencia de monómeros ionizables **m1**.

La polimerización en la etapa a) se lleva a cabo

especialmente hasta que se haya convertido/polimerizado un 75-95 %mol, preferentemente 85-95 %mol, especialmente 86-92 %mol de los monómeros **m2** originalmente cargados.

Más particularmente, la polimerización en la etapa b) se lleva a cabo especialmente hasta que se haya convertido/polimerizado un 75-95 %mol, especialmente 80-92 %mol de los monómeros **m1** originalmente cargados.

Sin embargo, en principio la secuencia de las etapas a) y b) también puede cambiarse.

De manera alternativa, es posible, además de la etapa a) y la etapa b), proporcionar una etapa adicional c) para la polimerización del o de los monómeros polimerizables **ms** adicionales. De esta forma, es posible preparar un copolímero de bloque que tenga un bloque **C** adicional. Más 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 favorables de los monómeros **m1**, **m2**, **ms** y de cualquier monómero adicional corresponden a las proporciones, relaciones y configuraciones

ya citadas anteriormente, que se han descrito en conexión con las unidades monoméricas **M1**, **M2** y **MS**.

Mezcla

Más preferentemente, la mezcla comprende un superplastificante en forma de un polímero **P** tal como se describió anteriormente y un copolímero tal como se describió anteriormente, especialmente con una estructura de bloque o gradiente. En particular, es un polímero de bloque o gradiente con unidades monoméricas ionizables **M1** con la fórmula VI y unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** con la fórmula VII.

Las unidades monoméricas ionizables **M1** del copolímero incluyen preferentemente grupos ácidos, especialmente grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. La unidad monomérica con cadenas laterales **M2** incluye especialmente cadenas laterales de óxido de polialquileno, especialmente cadenas laterales de óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno.

Se otorga una preferencia particular a una mezcla que comprenda un superplastificante en forma de un polímero **P** tal

como se describió anteriormente, donde

- G^1 y/o G^2 en el polímero **P**, en cada caso de manera independiente, son

$-[A'O]_s-G^4$ donde s = 8-200, especialmente 20-70, y A' es un alquileno C_2 a C_4;

- r = 0 y t = 1 y
- a/b/c/d = (0.5-0.8) / (0.2-0.4) / (0-0.005) / 0;

y donde, al mismo tiempo, el copolímero tiene una estructura de gradiente en al menos una sección **AA** y se cumplen uno, más de uno o todos los siguientes elementos:

- El copolímero consiste en hasta al menos 75 %mol, especialmente al menos 90 %mol o 95 %mol en unidades monoméricas ionizables **M1** y unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**;
- El copolímero comprende o consiste en al menos una sección **AA** y una sección **AB** adicional;
- La sección **AB** adicional comprende unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**, especialmente al menos 50 %mol, preferentemente al menos 75 %mol, en particular al menos 90 %mol o al menos 95 %mol, en función de todas las unidades monoméricas presentes en la sección **AB**. Cualquier proporción de unidades monoméricas ionizables **M1** presentes en la sección **AB** adicional es de menos de 25 %mol, especialmente menos de 10 %mol o menos de 5 %mol, en función de todas las unidades

monoméricas **M2** en la sección **AB** adicional.

- Una relación molar de las unidades monoméricas **M1** con respecto a las unidades monoméricas **M2** en el copolímero se encuentra en el intervalo de 0.5-6, preferentemente 0.8-3.5;
- R^1 es COOM,
- R^2 y R^5 son H o CH_3, preferentemente CH_3,
- $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$;
- m = 0 y p = 1;
- X = -O-
- A = alquileno C_2 y n = 10-150, preferentemente 15-50;
- R^a = H o $-CH_3$, preferentemente CH_3.

Asimismo, se otorga una preferencia muy particular a una mezcla que comprenda un superplastificante en forma de un polímero **P** tal como se describió anteriormente, donde

- G^1 y/o G^2 en el polímero **P**, en cada caso de manera independiente, son $-[A'O]_s-G^4$ donde s = 8-200, especialmente 20-70, y A' es un alquileno C_2 a C_4;
- r = 0 y t = 1 y
- a/b/c/d = (0.5-0.8) / (0.2-0.4) / (0-0.005) / 0;

y donde, al mismo tiempo, el copolímero es un copolímero de bloque y comprende al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, donde el primer bloque **A** tiene una unidad monomérica ionizable **M1** con la fórmula VI y el segundo bloque

B tiene una unidad monomérica con cadenas laterales **M2** con la fórmula VII y cualquier proporción de unidades monoméricas **M2** presentes en el primer bloque **A** es de menos de 25 %mol, especialmente no más de 10 %mol, en función de todas las unidades monoméricas **M1** en el primer bloque **A** y donde cualquier proporción de unidades monoméricas **M1** presentes en el segundo bloque **B** es de menos de 25 %mol, especialmente no más de 10 %mol, en función de todas las unidades monoméricas **M2** en el segundo bloque **B**, y donde se cumplen al menos uno, más de uno o todos los siguientes elementos:

- el bloque **A** tiene 7-40, especialmente 10-25 unidades monoméricas **M1** y el bloque **B** tiene 7-50, especialmente 20-40 unidades monoméricas **M2**.
- El primer bloque **A** consiste, en función de todas las unidades monoméricas en el primer bloque **A**, en hasta al menos 75 %mol, preferentemente al menos 90 %mol en unidades monoméricas ionizables **M1** con la fórmula VI;
- El segundo bloque **B** consiste, en función de todas las unidades monoméricas en el segundo bloque **B**, en hasta al menos 75 %mol, preferentemente, al menos 90 %mol en unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** con la fórmula VII;
- Una relación molar de las unidades monoméricas **M1** con respecto a las unidades monoméricas **M2** en el copolímero de bloque se encuentra en el intervalo de 0.5-6, preferentemente

0.8-3.5;

- R^1 es COOM,
- R^2 y R^5 son H o CH_3, preferentemente CH_3,
- $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$;
- m = 0 y p = 1;
- X = -O-
- A = alquileno C_2 y n = 10-150, preferentemente 15-50;
- R^a = H o $-CH_3$, preferentemente CH_3.

La relación de peso del superplastificante con respecto al copolímero en la mezcla es particularmente de 99:1-10:90, preferentemente 90:10-20:80, especialmente 80:20-50:50.

Más particularmente, la proporción en peso del superplastificante en la mezcla es mayor que la proporción en peso del copolímero.

En la mezcla de la invención, una proporción del superplastificante es especialmente de 10-99 % en peso, preferentemente 40-90 % en peso, en particular 50-80 % en peso, en función del peso total de la mezcla.

La proporción del copolímero en la mezcla es en particular de 1-90 % en peso, 10-60 % en peso, especialmente 20-50 % en

peso, en función del peso total de la mezcla.

Con relaciones de esta clase, las ventajas de la invención se manifiestan en un grado particular.

La mezcla puede producirse de forma líquida o sólida. Más preferentemente, la mezcla se encuentra en forma de una solución o dispersión, donde una proporción del copolímero y el superplastificante juntos es especialmente de 10-90 % en peso, preferentemente 25-65 % en peso. De esta forma, el copolímero puede añadirse de manera muy eficiente, por ejemplo, a composiciones aglutinantes.

De acuerdo con otra modalidad favorable, la mezcla se produce en un estado sólido de la materia, especialmente en forma de un polvo o en forma de gránulos y/o láminas. Esto simplifica especialmente el transporte de la mezcla. Las soluciones o dispersiones de la mezcla pueden convertirse en el estado sólido de la materia, por ejemplo, mediante secado por aspersión. También es posible, por ejemplo, mezclas superplastificantes en un estado sólido de la materia, por ejemplo, en forma de un polvo, y copolímeros en un estado sólido de la materia, por ejemplo, asimismo en forma de polvo, entre sí.

Usos de la mezcla

Además, la presente invención hace referencia al uso de una mezcla tal como se describió anteriormente como dispersante para partículas sólidas.

La expresión «partículas sólidas» aquí representa partículas de materiales inorgánicos y/u orgánicos. En particular, estas son partículas inorgánicas y/o minerales.

De manera particularmente favorable, la mezcla se usa como dispersante para composiciones aglutinantes minerales. Especialmente, la mezcla puede usarse para la licuefacción, para la reducción de agua y/o para la mejora de la maleabilidad de una composición aglutinante mineral.

Más particularmente, la mezcla puede usarse para prolongar la maleabilidad de una composición aglutinante mineral.

De manera adicional, la presente invención hace referencia además a una composición aglutinante mineral que comprende al menos una mezcla tal como se describió anteriormente.

La composición aglutinante mineral comprende al menos un aglutinante mineral. Especialmente, se comprende que la expresión «aglutinante mineral» hace referencia a un aglutinante que reacciona en presencia de agua en una reacción de hidratación para proporcionar hidratos sólidos o fases de hidrato. Por ejemplo, este puede ser un aglutinante hidráulico (p. ej., cemento o cal hidráulica), un aglutinante hidráulico latente (p. ej., escoria), un aglutinante puzolánico (p. ej., ceniza volante) o un aglutinante no hidráulico (yeso o cal blanca).

Mas particularmente, el aglutinante mineral o la composición aglutinante comprende un aglutinante hidráulico, preferentemente, cemento. Se otorga una preferencia particular a un cemento con una fracción de clínker de cemento de ≥ 35 % en peso. Más particularmente, el cemento es de 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 en total es, de manera favorable, de al menos 5 % en peso, particularmente al menos 20 % en peso, preferentemente al menos 35 % en peso, particularmente al menos 65 % en peso. En una modalidad favorable adicional, el aglutinante mineral consiste en un grado de hasta ≥ 95 % en peso en aglutinante hidráulico,

especialmente en cemento o clínker de cemento.

De manera alternativa, puede ser favorable que el aglutinante mineral o la composición aglutinante mineral comprenda o consista en otros aglutinantes. Especialmente, estos son aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Los aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos adecuados son, por ejemplo, escoria, ceniza volante y/o sílice en polvo. Asimismo, la composición aglutinante puede comprender sustancias inertes, por ejemplo, caliza, cuarzo en polvo y/o pigmentos. En una modalidad favorable, el aglutinante mineral contiene 5-95 % en peso, particularmente 5-65 % en peso, más preferentemente 15-35 % en peso de aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos. Los aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos favorables incluyen escoria y/o ceniza volante.

En una modalidad particularmente preferida, el aglutinante mineral comprende un aglutinante hidráulico, especialmente cemento o clínker de cemento, y un aglutinante hidráulico latente y/o puzolánico, preferentemente escoria y/o ceniza volante. Más preferentemente, la proporción de aglutinante hidráulico latente y/o puzolánico es de 5-65 % en peso, más preferentemente 15-35 % en peso, mientras que se encuentra

presente al menos 35 % en peso, especialmente al menos 65 % en peso del aglutinante hidráulico.

Preferentemente, la composición aglutinante mineral es una composición de hormigón o mortero.

Especialmente, la composición aglutinante mineral es una composición aglutinante mineral maleable y/o compuesta por agua.

Preferentemente, una relación en peso del agua con respecto al aglutinante en la composición aglutinante mineral se encuentra en el intervalo de 0.25-0.7, particularmente 0.26-0.65, preferentemente 0.27-0.60, especialmente 0.28-0.55.

La mezcla se usa de manera favorable con una proporción de 0.01-10 % en peso, especialmente 0.1-7 % en peso o 0.2-5 % en peso, en función del contenido de aglutinante. La proporción de la mezcla se basa aquí en el peso total de la mezcla.

Un aspecto adicional de la presente invención hace referencia a una estructura con forma, especialmente un constituyente de una estructura construida, que se puede obtener al curar una

composición aglutinante mineral que comprenda una mezcla tal como se describió anteriormente, después de la incorporación de agua. Por ejemplo, una estructura construida puede ser un puente, un edificio, un túnel, una carretera o una pista de aterrizaje.

Otras modalidades favorables de la invención serán evidentes a partir de los ejemplos de funcionamiento que siguen.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras usadas para dilucidar los ejemplos de funcionamiento muestran:

Figura 1: La gráfica de las conversiones de monómeros en función del tiempo en la preparación de un copolímero de la invención (**CP3**);

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

Ejemplos de funcionamiento

1. Ejemplos de preparación

1.1 Superplastificantes

Para los experimentos que siguen, se preparó un superplastificante en forma de un polímero **P** de manera conocida de por sí mediante la reacción análoga polimérica de ácido poliacrílico (M_w = 4'500 g/mol) con alcoholes de tipo HO-R^1 y aminas de tipo H_2N-R^2 (nivel de conversión mayor que 97 %). Las materias primas usadas con este fin se encuentran disponibles a nivel comercial a través de diversos proveedores. La estructura del polímero que se prepara de esa manera corresponde al polímero **P** descrito anteriormente con las unidades de subestructuras **S1**, **S2** y **S3**, donde:

- R^u y R^v son hidrógeno;
- r = 0 y t = 1;
- G^1 es una mezcla de un polietilenglicol que termina con metoxi con una masa de M_n = 1000 g/mol (PEG1000-OCH_3) y un polietilenglicol que termina con metoxi con una masa de M_n = 3000 g/mol (PEG3000-OCH_3). La relación molar de PEG1000-OCH_3 con respecto a PEG3000-OCH_3 en este aspecto es de 0.205/0.153.
- G^2 es un copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno que termina en metoxi con una masa de M_n = 2000 g/mol, donde las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno se encuentran presentes en una relación molar de 50:50;

- a/b/c/d = 0.640/0.205/0.153/0.002/0, y
- el peso molecular del polímero tipo peine (M_w) es de alrededor de 60'000 g/mol.

Se obtuvo una solución que contenía 40 % en peso del polímero tipo peine en agua, a la que se hará referencia en adelante como **FM**.

Los polímeros de esta clase también se encuentran disponibles a nivel comercial a través de Sika Schweiz AG con el nombre Viscocrete®.

1.2 Copolímero **CP1**

Para la preparación de un copolímero de bloque por medio de polimerización por 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 calienta la mezcla de reacción a 80 °C con agitación potente. Se hace que una suave corriente de gas inerte de N2 pase a través de la solución durante el calentamiento y durante todo el tiempo de reacción restante. Luego, se añaden 378 mg de ácido 4-ciano-

4-(tiobenzoil)pentanoico (1.35 mmol) a la mezcla. Una vez que se disuelve por completo la sustancia, se añaden 67 mg de AIBN (0.41 mmol). Posteriormente, se determina la conversión de manera regular mediante HPLC.

En cuanto la conversión, basada en metacrilato de metoxi-polietilenglicol, es de 90 %, se añaden 4.66 g de ácido metacrílico (0.05 mol). La mezcla se deja reaccionar durante unas 4 h adicionales y luego se deja enfriar. Lo que se obtiene es una solución acuosa rojiza transparente con un contenido de sólidos de alrededor de 40 %.

Se hace referencia al copolímero obtenido de esa manera como «polímero **CP1**» y, debido a la conversión prácticamente completa del metacrilato de metoxi-polietilenglicol (90 %mol), este tiene una estructura de bloque en la cual las unidades monoméricas con cadenas laterales (metacrilato de metoxi-polietilenglicol) se encuentran presentes en un primer bloque y las unidades monoméricas ionizables (ácido metacrílico) de manera esencialmente separada en el espacio en un segundo bloque.

1.3 Copolímero **CP2**

Para la preparación de un copolímero por medio de una

polimerización por RAFT, se carga inicialmente un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, un sistema agitador, un termómetro y un tubo de entrada de gas con 57.4 g de metacrilato de metoxi-polietilenglicol 1000 al 50 % (0.03 mol) y 22 g de agua desionizada. Se calienta la mezcla de reacción hasta 80 °C con agitación vigorosa. Se hace pasar una suave corriente de gas inerte de N2 a través de la solución durante el calentamiento y durante todo el tiempo de reacción restante. Luego, se añaden 756 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico (2.7 mmol) a la mezcla. Una vez que se disuelve por completo la sustancia, se añaden 135 mg de AIBN (0.8 mmol). Posteriormente, se determina la conversión de manera regular mediante HPLC.

En cuanto la conversión, basada en metacrilato de metoxi-polietilenglicol, es de 90 %, se añaden 6.99 g de ácido metacrílico (0.08 mol) a la mezcla de reacción. La mezcla se deja reaccionar durante unas 4 horas adicionales y luego se deja enfriar. Lo que se obtiene es una solución acuosa rojiza transparente con un contenido de sólidos de alrededor de 40 %. Se hace referencia al copolímero obtenido de esa manera como el polímero **CP2**.

1.4 Copolímero **CP3**

Para la preparación de un polímero de gradiente por medio de polimerización por RAFT, se carga inicialmente un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, un sistema agitador, un termómetro y un tubo de entrada de gas con 57.4 g de metacrilato de metoxi-polietilenglicol 1000 al 50 % (0.03 mol) y 22 g de agua desionizada. Se calienta la mezcla de reacción hasta 80 °C con agitación vigorosa. Se hace pasar una suave corriente de gas inerte de N2 a través de la solución durante el calentamiento y durante todo el tiempo de reacción restante. Luego, se añaden 378 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico (1.35 mmol) a la mezcla. Una vez que se disuelve por completo la sustancia, se añaden 67 mg de AIBN (0.41 mmol). Posteriormente, se determina la conversión de manera regular mediante HPLC.

En cuanto la conversión, basada en metacrilato de metoxi-polietilenglicol, es de 65 %mol, se añaden 4.66 g de ácido metacrílico (0.05 mol) disuelto en 20 g de H_2O gota a gota en un lapso de 20 min. Después de esto, la mezcla se deja reaccionar durante unas 4 h adicionales y luego se deja enfriar. Lo que se obtiene es una solución acuosa rojiza pálida transparente con un contenido de sólidos de alrededor de 35 %. Se hace referencia al copolímero con estructura de

gradiente obtenido de esa manera como el «copolímero **CP3**».

La Figura 1 muestra la gráfica de las conversiones de monómeros en función del tiempo en la preparación del copolímero **CP3**. Se determinaron las conversiones de monómeros de manera conocida de por sí en los momentos indicados 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 el porcentaje de conversión de los monómeros de metacrilato de metoxi-polietilenglicol (= monómeros con cadenas laterales **m2**) (escala a la derecha). La curva punteada inferior que comienza en el momento t = 25 minutos representa el porcentaje de conversión de los monómeros de ácido metacrílico (= monómeros ionizables **m1**) (escala a la derecha). La línea continua con los puntos con forma de diamante indica la cantidad de monómeros con cadenas laterales **m2** que se han polimerizado desde el punto de medición anterior (= n(**M2**); escala a la izquierda). De manera acorde, la línea continua con los puntos triangulares indica la cantidad de monómeros ionizables **m1** que se han polimerizado desde el punto de medición anterior (= n(**M1**); escala a la izquierda).

Mediante el uso de los datos en la figura 1 para el período de 0 a 55 minutos en el momento particular para calcular la relación n(**M2**)/[n(**M1**) + n(**M2**)] y n(**M1**)/[n(**M1**) + n(**M2**)], se descubrieron los siguientes valores:

*Tabla 1: Relaciones de monómeros durante la preparación del copolímero **CP3**.*

Momento	n(**M2**)/[n(**M1**) + n(**M2**)]	n(**M1**)/[n(**M1**) + n(**M2**)]
15	100 %	0 %
25	100 %	0 %
30	33 %	67 %
35	29 %	71 %
40	25 %	75 %
45	17 %	83 %
55	10 %	90 %

Es evidente a partir de la tabla 1 que, en la preparación del copolímero **CP3**, durante los primeros 25 minutos, se forma una sección que consiste en un 100 % en unidades monoméricas con cadenas laterales **M2**, seguida por una sección en la cual la proporción de unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** disminuye de manera continua mientras que la proporción de unidades monoméricas ionizables **M1** aumenta de manera continua.

La Figura 2 muestra adicionalmente un esquema de una posible estructura del copolímero **CP3**. Esto se puede deducir directamente a partir de las conversiones que se muestran en la figura 1. Las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** (= monómeros de metacrilato de metoxi-polietilenglicol polimerizados) están representadas como un círculo con un apéndice torcido. Las unidades monoméricas ionizables **M1** se encuentran representadas como símbolos con forma de mancuerna.

Es evidente a partir de la figura 2 que el copolímero **CP3** comprende una primera sección **AA** con estructura de gradiente y una sección **AB** adicional que consiste esencialmente en unidades monoméricas con cadenas laterales.

2. Mezclas

Se produjeron diversas mezclas mediante la combinación del superplastificante descrito anteriormente **FM** y los copolímeros **CP1** y **CP2**. La Tabla 2 proporciona un resumen de las composiciones de las mezclas producidas.

Tabla 2: Composiciones de las mezclas producidas

Mezcla	**Proporción de FM**	**Copolímero/proporción**
ZZ1	50 % en peso	**CP2** / 50 % en peso
ZZ2	70 % en peso	**CP2** / 30 % en peso

Los superplastificantes y copolímeros preparados de acuerdo con los ejemplos de preparación anteriores se usaron directamente para la producción de las mezclas sin un procesamiento adicional. De manera acorde, las mezclas son dispersiones o soluciones acuosas.

3. Pastas de cemento

3.1 Producción

Las pastas de cemento usadas con fines de prueba son a base de cemento (CEM I 42.5 N; Normo 4; disponible a través de Holcim Schweiz) y agua.

Para conformar una pasta de cemento, el cemento se mezcló en seco en un mezclador Hobart durante 1 minuto. En un lapso de 30 segundos, se añadió el agua de reposición (relación de agua con respecto a cemento w/c = 0.305), en la cual se había

mezclado previamente la composición de mezcla respectiva (proporción: 0.75 % en peso; en función del contenido de cemento), y la mezcla se mezcló durante 2.5 minutos adicionales. El tiempo de mezcla total en húmedo fue de 3 minutos en cada caso.

3.2 Pruebas con pastas de cemento

Para determinar la dispersancia de las composiciones de mezcla, se midió la baja (ABM) de cada pastas de cemento conformada en momentos diferentes. Se determinó la baja (ABM) de las pastas de cemento de acuerdo con EN 1015-3.

3.3 Resultados de las pruebas con pastas de cemento

La Tabla 3 proporciona un resumen de las pruebas con pastas de cemento llevadas a cabo y los resultados logrados. El experimento **V1** es un experimento en blanco llevado a cabo con fines comparativos sin la incorporación de un polímero.

Tabla 3: Resultados de las pruebas con pastas de cemento

N.°	**Mezcla**	**ABM# [mm] después de**						
		0 min	**30 min**	**123 min**	**180 min**	**240 min**	**300 min**	**341 min**
V1	**-**	< 120	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
V2	**ZR1**	135	108	110	110	105	72	n.m.

n.m. = no medible

= baja de acuerdo con EN 1015-3. El momento «0 min» corresponde a la primera medición inmediatamente después de la conformación de la pasta de cemento.

Los experimentos muestran que las mezclas de la invención (experimentos **V4** y **V5**) en comparación con un superplastificante puro (experimento **V2**) o un copolímero puro **CP2** (experimento **V3**), con la misma dosificación, dan lugar no solo a una baja elevada sino también a tiempos de funcionamiento marcadamente más largos. Los resultados demuestran la interacción funcional y sinérgica entre el superplastificante y el copolímero en las mezclas de la invención.

Sin embargo, las modalidades descritas anteriormente se deben

comprender únicamente como ejemplos ilustrativos que se pueden modificar según se desee dentro del alcance de la invención.

5

Reivindicaciones

1. Una mezcla, especialmente un dispersante para partículas sólidas, en particular un dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que comprende:

a) un superplastificante y

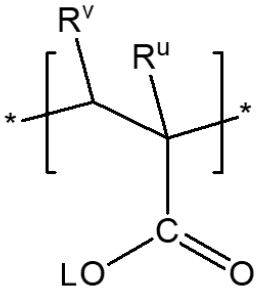
b) un copolímero con una estructura principal del polímero y cadenas laterales unidas a ella, que comprende al menos una unidad monomérica ionizable **M1** y al menos una unidad monomérica con cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una distribución no aleatoria de las unidades monoméricas **M1** y/o las unidades monoméricas **M2** en una dirección a lo largo de la estructura principal del polímero, y donde el superplastificante y el copolímero difieren desde un punto de vista químico y/o estructural.

2. La mezcla tal como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizada por que el superplastificante es un polímero tipo peine con una estructura principal de policarboxilato y cadenas laterales de poliéter, donde las cadenas laterales de poliéter se unen a la estructura principal de policarboxilato a través de grupos de éster, éter, amida y/o imida.

3. La mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las

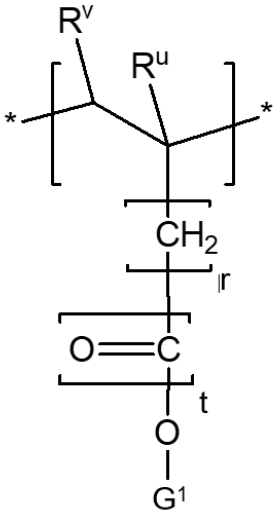
reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el superplastificante comprende o consiste en las siguientes unidades de subestructuras:

a) partes molares a de una unidad de subestructura **S1** con la fórmula I



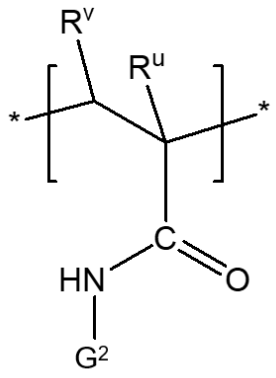
(I)

b) partes molares b de una unidad de subestructura **S2** con la fórmula II



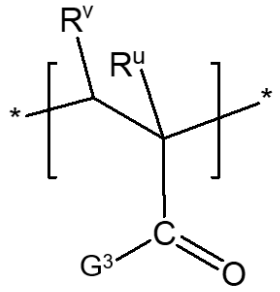
(II)

b) partes molares c de una unidad de subestructura **S3** con la fórmula (III)



(III)

d) partes molares d de una unidad de subestructura **S4** con la fórmula (IV)



(IV)

donde

L representa de manera independiente 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,

cada R^u es, de manera independiente con respecto a los demás, hidrógeno o un grupo metilo,

cada R^v es, de manera independiente con respecto a los demás, hidrógeno o COOM,

r = 0, 1 o 2,

t = 0 o 1,

G^1 y G^2 son, de manera independiente, un grupo alquilo,

cicloalquilo o alquilarilo C_1 a C_{20} o es $-[A'O]_s-G^4$,

donde A' = alquileno C_2 a C_4, G^4 es H, un grupo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo C_1 a C_{20},

y s = 2-250,

G^3 es, de manera independiente, NH_2, $-NG^5G^6$, $-OG^7NG^8G^9$,

donde G^5 y G^6 son, de manera independiente,

un grupo alquilo, cicloalquilo, alquilarilo o arilo C_1 a C_{20},

o son un grupo hidroxialquilo o son un grupo acetoxietilo (CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-) o un grupo hidroxiisopropilo (HO-CH(CH_3)-CH_2-) o un grupo acetoxiisopropilo (CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-);

o G^5 y G^6 forman juntos un anillo del cual es parte el nitrógeno, con el fin de construir un anillo morfolino o imidazolino;

G^7 es un grupo alquileno C_2-C_4,

G^8 y G^9 representan cada uno, de manera independiente, un grupo alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo o hidroxialquilo C_1 a C_{20},

y donde a, b, c y d representan proporciones molares de las respectivas unidades de subestructuras **S1**, **S2**, **S3** y **S4**, donde

a/b/c/d = (0.1-0.9) / (0.1-0.9) / (0-0.8) / (0-0.8),

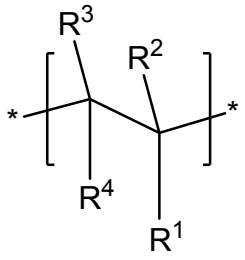
especialmente a/b/c/d = (0.3-0.9) / (0.1-0.7) / (0-0.6) / (0-0.4),

preferentemente a/b/c/d = (0.5-0.8) / (0.2-0.4) /

(0.001-0.005) / 0

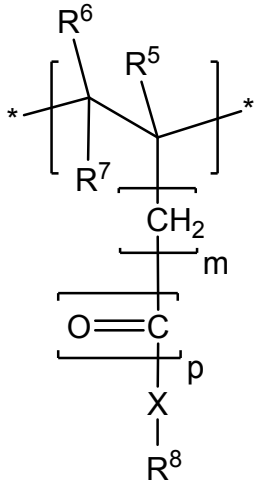
y con la condición de que a + b + c + d = 1.

4. La mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones anteriores, donde la unidad monomérica ionizable **M1** en el copolímero tiene una estructura con la fórmula VI



(VI)

y la unidad monomérica con cadenas laterales **M2** incluye una estructura con la fórmula VII



(VII)

donde

R^1, en cada caso de manera independiente, es -COOM, $-SO_2-OM$,

$-O-PO(OM)_2$ y/o $-PO(OM)_2$,

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

R^4 y R^7, en cada caso de manera independiente, son H, -COOM o un grupo alquilo con entre 1 y 5 átomos de carbono,

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

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

m = 0, 1 o 2,

p = 0 o 1,

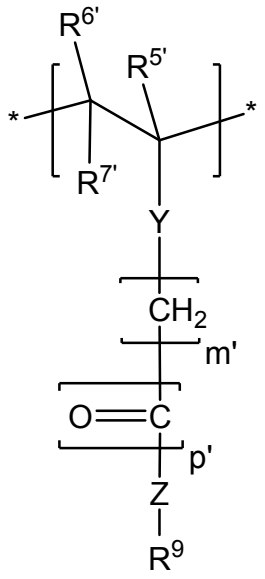
X, en cada caso de manera independiente, es -O- o -NH-,

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

donde A = alquileno 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.

5. La mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el copolímero comprende al menos una unidad monomérica adicional **MS** con la fórmula VIII:



(VIII)

donde $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, m' y p' son tal como se definieron para R^5, R^6, R^7, m y p en la reivindicación 4;

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

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

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

6. La mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el

copolímero es un copolímero de bloque, donde las unidades monoméricas ionizables **M1** se encuentran presentes esencialmente en al menos un primer bloque **A** y las unidades monoméricas con cadenas laterales **M2** esencialmente en al menos un segundo bloque **B**.

7. La mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1-5, caracterizada por que el copolímero tiene una estructura de gradiente en al menos una sección **AA** en una dirección a lo largo de la estructura principal del polímero con respecto a la unidad monomérica ionizable **M1** y/o con respecto a la unidad monomérica con cadenas laterales **M2**.

8. La mezcla tal como se reivindicó en la reivindicación 7, caracterizada por que el copolímero, además de la o las secciones **AA** con una estructura de gradiente, tiene una sección **AB** adicional, donde hay esencialmente una concentración local constante de los monómeros y/o una distribución aleatoria de los monómeros en toda la sección **AB**.

9. La mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones anteriores, 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.

10. La mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que una relación molar de las unidades monoméricas **M1** con respecto a las unidades monoméricas **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.

11. La mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 4-10, caracterizada por que R^1 = COOM; R^2 y R^5, de manera independiente entre sí, son H, $-CH_3$ o mezclas de estos; R^3 y R^6, de manera independiente entre sí, son H o $-CH_3$, preferentemente H; R^4 y R^7, de manera independiente entre sí, son H o -COOM, preferentemente H; y donde X en al menos 75 %mol, particularmente en al menos 90 %mol, especialmente en al menos 99 %mol de todas las unidades monoméricas **M2** es -O-.

12. La mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el copolímero se puede obtener o se ha preparado mediante una polimerización por radicales libres controlada y/o una polimerización por radicales libres viva, especialmente

mediante polimerización por incorporación, fragmentación y transferencia de cadenas reversible (RAFT).

13. El uso de una mezcla tal como se reivindicó en al menos una de las reivindicaciones 1-12 como un dispersante para partículas sólidas, especialmente como un dispersante para una composición aglutinante mineral, especialmente para la plastificación, para la reducción de agua y/o para la extensión de la maleabilidad de una composición aglutinante mineral, preferentemente una composición de mortero o de hormigón.

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

15. Una estructura con forma, especialmente un constituyente de una estructura construida, que se puede obtener al curar una composición aglutinante mineral tal como se reivindicó en la reivindicación 14 después de la incorporación de agua.

Resumen

La presente invención hace referencia a mezclas, especialmente un dispersante para partículas sólidas, en particular un dispersante para composiciones aglutinantes minerales, que comprenden:

a) un superplastificante y

b) un copolímero con una estructura principal del polímero y cadenas laterales unidas a ella, que comprende al menos una unidad monomérica ionizable **M1** y al menos una unidad monomérica con cadenas laterales **M2**, donde el copolímero tiene una distribución no aleatoria de las unidades monoméricas **M1** y/o las unidades monoméricas **M2** en una dirección a lo largo de la estructura principal del polímero, y donde el superplastificante y el copolímero difieren desde un punto de vista químico y/o estructural.