

POLÍMEROS EN FORMA DE PEINE COMO ADITIVOS BLOQUEADORES PARA ARCILLAS EXPANSIVAS

Campo Técnico

5

La invención se refiere a un polímero en forma de peine, en particular para su uso como agente inertizante de arcilla. Además, la invención se refiere a un kit de piezas y una composición que comprende el polímero en forma de peine. Otros aspectos de la invención están relacionados con un método, en particular para plastificar una
10 composición aglutinante mineral, así como con el uso de un polímero en forma de peine como agente inertizante de arcilla.

Antecedentes

15 Los dispersantes o superplastificantes se utilizan en la industria de la construcción como plastificantes o agentes reductores de agua para composiciones aglutinantes minerales, como por ejemplo cemento, mortero de cemento, yeso o mortero de cal. Los dispersantes son generalmente polímeros orgánicos que se añaden al agua de mezcla o se mezclan con las composiciones aglutinantes en forma sólida. De esta manera, es posible de
20 manera ventajosa alterar tanto la consistencia de la composición aglutinante durante el procesamiento como las propiedades en el estado endurecido.

Los dispersantes particularmente eficaces conocidos son, por ejemplo, polímeros a base de éteres de policarboxilato (PCE). Los polímeros de este tipo tienen un esqueleto
25 polimérico y cadenas laterales unidas al mismo. Los polímeros correspondientes se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 138 697 A1 (Sika AG).

Las arenas de río de alta calidad, que normalmente se utilizan como agregados para la producción de mortero u hormigón, se están convirtiendo cada vez más en un recurso
30 escaso. Por lo tanto, se deben utilizar más arenas de menor calidad que contengan

impurezas o contaminantes no deseados, ya sea de fuentes naturales o de procesos de reciclaje.

Desafortunadamente, la presencia de ciertos contaminantes, como por ejemplo arcillas expansivas, incluso en cantidades muy bajas, tiene un gran impacto en la efectividad de los aditivos basados en PCE en la producción de morteros u hormigón.

Esto se debe a que los PCE se intercalan en arcillas expansivas y, por lo tanto, se pierde una proporción significativa de los PCE añadidos y ya no pueden adsorberse en el cemento o los hidratos de cemento, de modo que no se puede lograr el efecto reductor de agua deseado. En consecuencia, la fluidez del mortero u cemento con una dosis de PCE determinada se reduce significativamente si hay arcillas expansivas.

Los productores de hormigón suelen abordar este problema utilizando una dosis más alta de PCE para compensar la pérdida de rendimiento de PCE, o añadiendo aditivos especiales que pueden reducir o bloquear la influencia de arcillas expansivas, es decir, los llamados bloqueadores de arcilla expansiva.

Aunque aumentar la dosis de PCE es en principio una solución sencilla, es económicamente ineficaz y puede resultar problemático si el contenido de arcilla expansiva fluctúa. En este caso, el productor de hormigón se ve constantemente obligado a ajustar la dosis de PCE para mantener una cierta fluidez, lo que requiere mucho tiempo.

Con respecto a los aditivos bloqueadores de arcilla, existen varios enfoques conocidos hoy en día. Por ejemplo, WO 2010/005117 A1 (W.R. Grace) describe un método en el que se utilizan compuestos policarboxílicos en combinación con un ácido hidroxicarboxílico o una sal del mismo para mejorar la retención de asentamiento en cementos y hormigones que tienen agregados que contienen arcilla, en donde la arcilla de otro modo absorbe o disminuye la eficiencia de los superplastificantes de polycarboxilato.

WO 2016/096970 A1 (BASF SE) describe un método para inhibir la expansión de arcilla en formaciones subterráneas con un compuesto de poliimidazolio.

Además, existen productos en el mercado con propiedades de bloqueo de la arcilla expansiva que se basan en un fuerte efecto reductor de agua. Los productos vendidos por BASF bajo la marca "MasterSuna" se pueden mencionar aquí.

Sin embargo, estos enfoques deben mejorarse con respecto a la efectividad, la solidez frente a las fluctuaciones de las arcillas expansivas, la compatibilidad con los aditivos de cemento o un menor contenido de cloruro.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar soluciones nuevas y mejoradas que reduzcan o superen los inconvenientes antes mencionados.

Divulgación de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar sustancias y métodos que permitan reducir o prevenir problemas con arcillas expansivas en composiciones aglutinantes minerales. Es deseable que las sustancias o métodos reduzcan la influencia negativa de las arcillas expansivas sobre la eficacia de los dispersantes, en particular de los dispersantes basados en PCE. Preferiblemente, la duración de la acción debería ser lo más larga posible. Especialmente, las sustancias o métodos deben ser lo más eficaces posible y al mismo tiempo tener la mayor solidez posible. Preferiblemente, las sustancias o métodos como tales afectarán la fluidez de las composiciones aglutinantes minerales lo menos posible. Además, preferiblemente, las sustancias y los métodos deben ser lo más insensibles posible con respecto a los contenidos fluctuantes de arcilla expansiva en las composiciones aglutinantes minerales. En particular, las sustancias o métodos deberán ser compatibles con los aditivos habituales utilizados para producir composiciones aglutinantes minerales o con los procesos correspondientes, respectivamente. Especialmente, las sustancias o métodos deberán ser compatibles con lignosulfonatos, gluconatos, naftalenosulfonatos, condensados de naftaleno-formaldehído sulfonado, sulfonatos de melamina, copolímeros de vinilo, copolímeros de vinilo sulfonado y/o

policarboxilatos, especialmente éteres de policarboxilato. En particular, las sustancias o métodos deberán ser compatibles con dispersantes basados en PCE. Además, las sustancias o métodos deben tener un contenido de cloruro lo más bajo posible o deben estar sustancialmente libres de cloruros.

5

Sorprendentemente, se ha descubierto que el problema de la invención puede resolverse mediante las características de la reivindicación 1. Por tanto, la base de la invención es un polímero en forma de peine, en particular para su uso como agente inertizante de arcilla, que comprende:

- 10 a) al menos una unidad monómerica portadora de cadenas laterales de poli(óxido de alquileo) **M1** sin grupos iónicos,
- b) opcionalmente al menos una unidad monomérica catiónica **MC**,
- c) opcionalmente al menos una unidad monomérica aniónica **MA**,
- d) opcionalmente, al menos una unidad monomérica no iónica **M3**,
- 15 en donde la relación molar de las unidades monoméricas catiónicas **MC** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que 10, la relación molar de las unidades monoméricas aniónicas **MA** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es menor que 1, preferiblemente igual o menor que 0,5, y la relación molar de las unidades monoméricas no iónicas **M3** respecto a
- 20 las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es menor que 5.

Como se ha demostrado, los polímeros en forma de peine según la invención permiten una reducción muy eficaz de la influencia negativa de las arcillas expansivas sobre la eficacia de los dispersantes, en particular de los dispersantes basados en PCE, en

25 composiciones aglutinantes minerales que contienen arcillas expansivas. Por lo tanto, la solución de la invención resultó ser muy sólida y los polímeros en forma de peine solo tienen poco efecto sobre la fluidez de las composiciones aglutinantes minerales. Específicamente, la dosificación del polímero en forma de peine según la invención no es crítica, especialmente si se ha alcanzado un cierto umbral. Por lo tanto, los contenidos

30 fluctuantes de arcillas expansivas en las composiciones aglutinantes minerales son un problema mucho menor con los polímeros en forma de peine de la invención. Así, los

polímeros en forma de peine según la invención se pueden utilizar como agentes inertizantes o bloqueantes de la arcilla, especialmente en combinación con dispersantes a base de PCE.

- 5 Específicamente, los polímeros en forma de peine de acuerdo con la invención tienen típicamente una densidad de injerto bastante alta de cadenas laterales de poli (óxido de alquileno), que es en particular más alta que la densidad de injerto de dispersantes basados en PCE habituales. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que los polímeros en forma de peine según la invención se intercalan en arcillas expansivas a
10 través de sus cadenas laterales.

- En vista de esta teoría, las cadenas laterales simples de poli (óxido de alquileno), tales como, por ejemplo, metilpolietilenglicoles, que no forman parte de una estructura de polímero en forma de peine, también deberían ser buenos aditivos bloqueadores. No
15 obstante, se encontró sorprendentemente que los polímeros en forma de peine según la invención son aditivos de bloqueo mucho mejores en comparación con las cadenas laterales simples de poli (óxido de alquileno). Incluso cuando se usan las mismas o mayores dosis de cadenas laterales simples de poli (óxido de alquileno), estas cadenas laterales simples no pueden reducir o prevenir la intercalación de dispersantes basados en
20 PCE en la misma medida que los polímeros en forma de peine de la invención.

Además, los polímeros en forma de peine de la invención resultaron ser al menos tan eficaces como los aditivos bloqueadores conocidos tales como los policationes o aditivos bloqueadores conocidos similares que tienen un fuerte efecto plastificante.

- 25 Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Las modalidades especialmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Formas de realizar la invención

Un primer aspecto de la invención se refiere a un polímero en forma de peine, en particular para su uso como agente inertizante de arcilla, que comprende:

- a) al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli(óxido de alquileno) **M1** sin grupos iónicos,
- 5 b) opcionalmente al menos una unidad monomérica catiónica **MC**,
- c) opcionalmente al menos una unidad monomérica aniónica **MA**,
- d) opcionalmente, al menos una unidad monomérica no iónica **M3**,

en donde la relación molar de las unidades monoméricas catiónicas **MC** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que 10, especialmente menor que 5, la relación molar de las unidades monoméricas aniónicas **MA** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es menor que 1, preferiblemente igual o menor que 0,5, y en donde la relación molar de las unidades monoméricas no iónicas **M3** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es menor que 5.

Por lo tanto, las unidades monoméricas **M1**, **MC**, **MA** y **M3** se diferencian químicamente y/o estructuralmente entre sí. En particular, la al menos una unidad monomérica no iónica **M3** no comprende grupos de poli (óxido de alquileno), especialmente no comprende grupos de poli (óxido de etileno).

Dentro del presente contexto, un "polímero" es una sustancia que comprende o consiste en al menos 2, especialmente al menos 3, preferiblemente al menos 5, unidades monoméricas polimerizadas.

Un "polímero en forma de peine" es un polímero que comprende un esqueleto de polímero y cadenas laterales unidas al mismo.

El término "aglutinante mineral" denota un aglutinante que reacciona en presencia de agua en una reacción de hidratación para formar hidratos sólidos o fases de hidratos. Puede ser, por ejemplo, un aglutinante hidráulico, un aglutinante hidráulico latente, y/o un aglutinante puzolánico. Son muy preferidos los aglutinantes hidráulicos. Los aglutinantes hidráulicos se pueden endurecer bajo el agua. Pero también puede ser ventajoso que el

aglutinante mineral contenga otros aglutinantes además o en lugar de un aglutinante hidráulico. Se trata, en particular, de aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Los aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos adecuados son, por ejemplo, escoria, cenizas volantes, polvo de sílice y/o puzolanas naturales.

5

En particular, el aglutinante mineral comprende o consiste en cemento, especialmente cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV y/o CEM V (según la norma EN 197-1).

En una modalidad preferida, con respecto al contenido total de aglutinante mineral, el aglutinante mineral contiene al menos 5 % en peso, especialmente al menos 20 % en peso, preferiblemente al menos 35 % en peso, especialmente al menos 65 % en peso de aglutinante hidráulico, especialmente cemento, y, opcionalmente, de 5 a 95 % en peso, especialmente de 5 a 65 % en peso, particularmente de 15 a 35 % en peso, de aglutinante hidráulico latente y/o puzolánico.

15

Los términos "agente inertizante de arcilla", "agente bloqueador de arcilla" y "bloqueador de arcilla" se entienden como agentes capaces de reducir o inhibir los efectos adversos de las arcillas expansivas sobre la eficacia de los dispersantes, en particular de los dispersantes basados en PCE, en composiciones aglutinantes minerales.

20

Los términos "arcilla expansiva" o "arcillas expansivas" se refieren en particular a minerales arcillosos que se expanden y/o aumentan su volumen cuando se humedecen con soluciones acuosas. Estructuralmente hablando, las arcillas expansivas son minerales de silicato en capas y, más específicamente, minerales de filosilicatos basados en láminas tetraédricas de MO_4 ($\text{M} = \text{Si}^{4+}$, Al^{3+}) y láminas octaédricas $\text{M}(\text{O}, \text{OH})_6$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, etc.). Se diferencian entre sí por su forma de apilar las láminas tetraédricas y octaédricas, lo que influye fuertemente en su capacidad de añadir o perder moléculas de agua o cationes de su estructura. Las arcillas expansivas más comunes son parte del grupo de arcilla 2:1. Se trata de arcillas en las que se intercala una lámina octaédrica (O) entre dos láminas tetraédricas (T) formando una unidad elemental, en este caso una capa T-O-T. Las unidades elementales están unidas entre sí, formando una pila de capas. La

30

unión es el resultado de la formación de una capa intermedia entre dos unidades elementales, llamada lámina Z, que en las arcillas expansivas contiene cationes que mantendrán las dos capas juntas. Como ejemplo, en la arcilla moscovita que no se expande, los iones de potasio se encuentran en la capa Z. Estos iones de potasio en arcillas 2:1 se pueden perder debido a los procesos de meteorización que forman una lámina Z empobrecida en potasio, que en solución acuosa, conducirá a una expansión de la capa Z. Además, el potasio puede ser reemplazado parcialmente por otros iones como calcio, sodio o incluso otros iones. La meteorización de las rocas es un proceso natural importante que mejora la formación de estos minerales. Las arcillas expansivas que se pueden formar son, por ejemplo, minerales del grupo de las esmectitas, tales como montmorillonita, nontronita, beidelita, saponita, hectorita, sauconita. Otras arcillas expansivas, que no se mencionan aquí explícitamente, también están englobadas por el término "arcilla expansiva", por ejemplo vermiculitas. Después del proceso de meteorización de las rocas, las arcillas expansivas se movilizan y se encuentran en los agregados, por ejemplo, agregados de arena.

Así, en particular, los polímeros en forma de peine según la presente invención se usan en composiciones que comprenden tales arcillas expansivas, especialmente montmorillonita, nontronita, beidelita, saponita, hectorita, sauconita, y/o vermiculitas.

Especialmente, las arcillas expansivas son arcillas que forman parte del grupo de arcilla 2:1. Por tanto, en particular, los polímeros en forma de peine según la presente invención se utilizan en composiciones que comprenden tales arcillas expansivas que son parte del grupo de arcilla 2:1.

Los términos "grupo iónico" o "grupos iónicos" significan especialmente grupos que, al menos a un pH > 10, especialmente al menos a un pH > 12, están presentes en forma cargada negativamente o en forma cargada positivamente. En el presente contexto, los grupos presentes en forma cargada negativamente se denominan "grupos aniónicos". Los grupos presentes en forma cargada positivamente se denominan "grupos catiónicos". Por

tanto, los contraiones que están únicamente unidos por enlaces iónicos no deben considerarse con respecto a la carga de los grupos iónicos.

Los términos "monómeros catiónicos" y "unidades monoméricas catiónicas" significan especialmente monómeros o monómeros polimerizados que, al menos a un pH > 10, especialmente al menos a un pH > 12, están presentes en forma cargada positivamente. Por tanto, los contraiones que están unidos por enlaces iónicos no deben considerarse con respecto a la carga de los "monómeros catiónicos" o las "unidades monoméricas catiónicas".

Asimismo, los términos "monómeros aniónicos" y "unidades monoméricas aniónicas" significan especialmente monómeros o monómeros polimerizados que, al menos a un pH > 10, especialmente al menos a un pH > 12, están presentes en forma cargada negativamente. También en este caso, los contraiones que están unidos por enlace iónico no deben considerarse con respecto a la carga de los "monómeros aniónicos" o las "unidades monoméricas aniónicas".

Especialmente, los monómeros aniónicos son monómeros que comprenden grupos aniónicos tales como, por ejemplo, grupos donantes de hidrógeno o grupos ácidos. Los grupos aniónicos son más preferiblemente grupos ácidos, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y/o de ácido fosfónico. Se da preferencia a los grupos de ácido carboxílico. Los grupos aniónicos o grupos ácidos también pueden adoptar la forma de aniones en forma desprotonada o de una sal con un contraión o catión.

Los monómeros catiónicos son monómeros que comprenden grupos catiónicos. Por tanto, el grupo catiónico se une covalentemente al monómero catiónico. Puede ser un grupo catiónico común que se puede unir a polímeros orgánicos, en particular un grupo amonio, sulfonio y/o fosfonio. Los grupos catiónicos también pueden tomar la forma de una sal con un contraión o anión.

En particular, el grupo catiónico se injerta sobre la estructura del polímero en forma de peine. Esto significa que no es parte de la cadena principal o columna vertebral del polímero en forma de peine. Por lo tanto, no conecta entre sí subunidades de la cadena principal. Por tanto, se diferencia, por ejemplo, de los condensados de dimetilamina y epíclorhidrina del documento US 20070287794 A1.

Los términos "monómeros no iónicos" y "unidades monoméricas no iónicas" significan especialmente monómeros o monómeros polimerizados que no tienen ningún grupo iónico, en particular no tienen ningún grupo aniónico ni grupo catiónico. Especialmente, los monómeros no iónicos, a un pH > 10, especialmente a un pH > 12, están presentes sin carga.

Además, la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquileo) **M1** no comprende ningún grupo iónico, en particular no tiene ningún grupo aniónico ni ningún grupo catiónico. Especialmente, la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquileo) **M1** no comprende ningún grupo de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y ácido fosfónico y/o la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquileo) **M1** no comprende ningún grupo amonio, sulfonio y/o fosfonio, en particular grupos de amonio cuaternario.

Especialmente, la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquileo) **M1**, a un pH > 10, especialmente a pH > 12, está presente sin carga.

Especialmente, la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales **M1** de poli (óxido de alquileo) está unida a la cadena principal del polímero mediante grupos éster, éter, amida y/o imida. La al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquileo) **M1** incluye preferiblemente cadenas laterales de poli (óxido de etileno), cadenas laterales de poli (óxido de propileno) y/o cadenas laterales de poli(óxido de etileno/óxido de propileno). En particular, el peso molecular promedio en

número de las cadenas laterales de poli (óxido de alquileo) está en el rango de 100 – 10'000 g/mol, especialmente 250 – 5'000 g/mol, preferiblemente 500 - 3'500 g/mol, en particular 900 – 2'500 g/mol, por ejemplo 950 – 1'500 g/mol o 1'000 – 1'400 g/mol.

- 5 En particular, la unidad monomérica portadora de cadenas laterales **M1** incluye una estructura de la fórmula I:



donde

R¹y R², en cada caso independientemente, son H o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente H o CH₃ o mezclas de los mismos,

10 R³, en cada caso independientemente, es H, un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente H o CH₃ o mezclas de los mismos, o un grupo de fórmula - (CH₂)_m-[C=O]_p-XR₄,

m = 0, 1 o 2,

p = 0 o 1,

15 X, en cada caso independientemente, es -O- o -NH-,

R⁴ es un grupo de fórmula -[AO]_n-R^a

donde A = alquileo C₂ a C₄, R^a es H, un grupo alquilo C₁ a C₂₀,

grupo -cicloalquilo o grupo -alquilarilo,

y n = 2-250, especialmente 10-200, en particular 15 – 50 o 20 – 25.

20

Más particularmente, R¹ = H o CH₃ y R² = R³ = H.

El grupo X en unidades monoméricas **M1**, ventajosamente en al menos 75 % en moles, particularmente en al menos 90 % en moles, especialmente en al menos 95 % en moles o al menos 99 % en moles del número total de unidades monoméricas **M1**, es -O- (= átomo de oxígeno).

5

En otra forma de modalidad ventajosa, $m = 0$, $p = 1$ y preferiblemente $X = -O-$. En este caso, es posible preparar el copolímero a base de ésteres (met)acrílicos que están disponibles comercialmente.

- 10 En otra forma de modalidad ventajosa, $m = 0 - 2$, $p = 0$ y preferiblemente $X = -O-$. De este modo, es posible preparar el copolímero a base de monómeros de éter vinílico, éter (met)alílico o éter isoprenilo que están disponibles comercialmente.

- 15 En una modalidad particularmente ventajosa, R^1 es una mezcla de 40-60 % en moles de H y 40-60 % en moles de $-CH_3$.

- 20 El resto R^4 en las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1**, basado en el número total de restos R^4 en las unidades monoméricas, consiste en particular en un poli(óxido de etileno), especialmente en cierta medida de al menos 50 % en moles, especialmente al menos 75 % en moles, preferiblemente al menos 95 % en moles o al menos 99 % en moles.

- 25 La proporción de unidades de óxido de etileno, basada en el número total de unidades de óxido de alquileo en el copolímero, es especialmente superior a 75 % en moles, especialmente más de 90 % en moles, preferiblemente más del 95 % en moles y específicamente 100 % en moles.

- 30 Más particularmente, R^4 tiene grupos esencialmente no hidrófobos, óxidos especialmente no de alquileo que tienen tres o más átomos de carbono. Esto significa especialmente que la proporción de óxidos de alquileo que tienen tres o más átomos de carbono basada en el número total de óxidos de alquileo es menor que 5 % en moles, especialmente menos de 2 % en moles, preferiblemente menos de 1 % en moles o menos de 0,1 % en

moles. En particular, no hay óxidos de alquileo que tengan tres o más átomos de carbono presentes, es decir, la proporción de los mismos es 0 % en moles.

R^a es ventajosamente H y/o un grupo metilo. Particularmente ventajoso, A = alquileo C_2 y

5 R^a es H o un grupo metilo.

Más particularmente, $n = 10-150$, especialmente $n = 15-100$, preferiblemente $n = 17-70$, específicamente $n = 19-45$ o $n = 20-25$. En particular, esto logra excelentes efectos de bloqueo.

10

Se da preferencia particular a los copolímeros en los que R^1 se selecciona del grupo que consiste en H, $-CH_3$ y mezclas de los mismos; R^2 y $R^3 = H$; R^4 , basado en el número total de restos R^4 en las unidades monoméricas, consiste en un poli (óxido de etileno) especialmente en cierta medida de al menos 50 % moles, especialmente al menos 75 %
15 en moles, preferiblemente al menos 95 % en moles o al menos 99 % en moles; y X en al menos 75 % en moles, particularmente en al menos 90 % en moles, especialmente en al menos 99 % en moles, del número total de unidades monoméricas **M1** es -O-.

Según una modalidad preferida, el grupo catiónico de la unidad monomérica catiónica **MC**
20 en el polímero en forma de peine incluye o consiste en un grupo amonio, un grupo sulfonio y/o o un grupo fosfonio, en particular un grupo de amonio cuaternario.

En una modalidad preferida de la invención, el grupo catiónico es un grupo amonio. Particularmente preferiblemente es un grupo de amonio cuaternario. En este caso, un
25 átomo de nitrógeno cargado positivamente está sustituido con cuatro grupos orgánicos. Preferiblemente, el grupo catiónico tiene la fórmula $-N^+ R^{10}R^{11}R^{12}$, en donde R^{10} , R^{11} y R^{12} son independientemente entre sí H, un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de C y/o un resto arilo que tiene de 6 a 14 átomos de C. Como lo indica el guión, el átomo de nitrógeno
30 cargado positivamente en el grupo de fórmula $-N^+R^{10}R^{11}R^{12}$ está unido química o covalentemente, opcionalmente a través de un grupo enlazador químico, al monómero

catiónico. Preferiblemente, R^{10} , R^{11} y R^{12} no son H, de manera particularmente preferida se seleccionan de metilo y etilo.

Especialmente, la unidad monomérica catiónica **MC** en el polímero incluye o consiste en un monómero catiónico que tiene una estructura de fórmula II:



donde

R^5 , en cada caso independientemente, es $-[D]_d-[E]_e-F$, con

$D = -(\text{COO})-$ y/o $-(\text{CONH})-$,

$E =$ un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

$F = -N^+R^{10}R^{11}R^{12}$, $-S^+R^{10}R^{11}R^{12}$ y/o $-P^+R^{10}R^{11}R^{12}$,

en donde R^{10} , R^{11} y R^{12} son independientemente entre sí H, un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de C y/o un resto arilo que tiene de 6 a 14 átomos de C;

por lo cual

$d = 0$ o 1 ,

$e = 0$ o 1 ,

R^6 , R^7 y R^8 , en cada caso independientemente, son H o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

Por lo tanto, preferiblemente, $R^6 = H$ o CH_3 , $R^7 = R^8 = H$, $d = 1$ y, especialmente $D = -(\text{COO})-$.

Según una modalidad preferida, $F = -N^+R^{10}R^{11}R^{12}$, $e = 1$ y preferiblemente $E =$ un grupo alquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono.

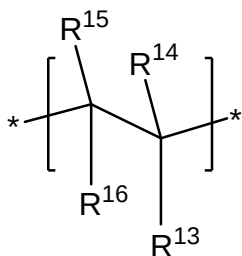
En una modalidad preferida de la invención, el monómero iónico se selecciona de cloruro de [2-(acriloiloxi)-etil]trimetilamonio, cloruro de [2-(acriloilamino)-etil]trimetilamonio, [2-(acriloiloxi)-etil]trimeti-metosulfato de lamonio, cloruro o metosulfato de [2-(metacriloiloxi)-etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acriloilamino)-propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]trimetilamonio.

Particularmente ventajoso de acuerdo con la invención resultó ser el uso de sales de [2-(metacriloiloxi)-etil]trimetilamonio, en particular el cloruro. El uso está disponible comercialmente de Evonik Industries, DE (bajo el nombre comercial "Visiomer TMAEMC") o de Sigma-Aldrich, DE.

Según otra modalidad preferida, el polímero en forma de peine está esencialmente libre de una unidad monomérica catiónica **MC**. Esto significa que una proporción de unidades monoméricas catiónicas **MC** en el polímero en forma de peine es 0 - 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine.

En una modalidad preferida adicional, un grupo aniónico de la unidad monomérica aniónica **MA** en el polímero en forma de peine incluye o consiste en un grupo de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico.

Preferiblemente, la unidad monomérica aniónica **MA** en el polímero incluye o consiste en un monómero aniónico que tiene una estructura de fórmula III



(III)

donde

R^{13} , en cada caso independientemente, es $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2\text{—OM}$, $-\text{O—PO(OM)}_2$ y/o $-\text{PO(OM)}_2$,

R^{14} y R^{15} , en cada caso independientemente, son H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

5 R^{16} , en cada caso independientemente, son H, $-\text{COOM}$ o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

o donde R^{13} forma un anillo junto con R^{16} para dar $-\text{CO—O—CO—}$,

10 M independientemente entre sí es H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal di- o trivalente, un ion de amonio y un grupo de amonio orgánico.

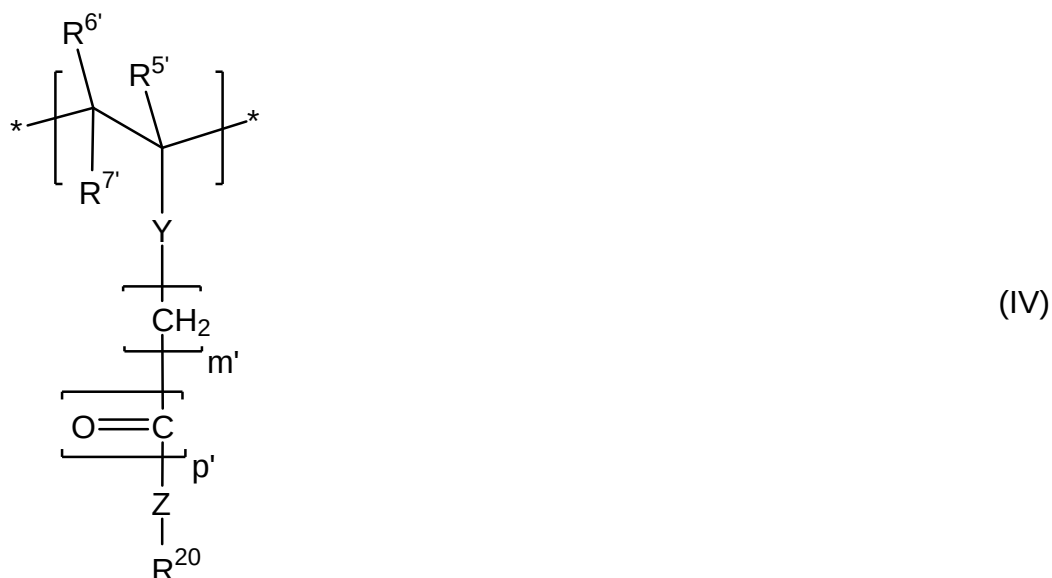
Más particularmente, $R^{13} = \text{COOM}$, $R^{14} = \text{H}$ o CH_3 , $R^{15} = R^{16} = \text{H}$. Por tanto, es posible preparar el copolímero a base de monómeros de ácido acrílico o metacrílico, lo que es de interés desde el punto de vista económico.

15 Asimismo, ventajosamente, $R^{13} = \text{COOM}$, $R^{14} = \text{H}$, $R^{15} = \text{H}$ y $R^{16} = \text{COOM}$. Los polímeros en forma de peine correspondientes se pueden preparar sobre la base de monómeros de ácido maleico.

20 Según otra modalidad preferida, el polímero en forma de peine está esencialmente libre de una unidad monomérica aniónica **MA**. Esto significa que una proporción de unidades monoméricas aniónicas **MA** en el polímero en forma de peine es 0-1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine.

25 Puede ser además ventajoso que el polímero en forma de peine comprenda al menos otra unidad monomérica no iónica **M3** que se diferencia especialmente químicamente y/o estructuralmente de las unidades monoméricas **M1**, **MC** y **MA**. En particular, pueden estar presentes múltiples unidades monoméricas **M3** adicionales diferentes. De esta manera, es posible modificar adicionalmente las propiedades del polímero en forma de peine y
30 ajustarlas, por ejemplo, con respecto a aplicaciones específicas.

De manera especialmente ventajosa, la unidad monomérica no iónica **M3** es una unidad de monómero de fórmula IV:



donde $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ son iguales a los definidos para R^6 , R^7 y R^8 , y m' y p' son iguales a los definidos para m y p como se describe anteriormente en el contexto del copolímero;

- 5 Y , en cada caso independientemente, es un enlace químico o $-O-$;
 Z , en cada caso independientemente, es un enlace químico, $-O-$ o $-NH-$;
 R^{20} , en cada caso independientemente, es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo,
 un grupo alquilarilo, un grupo arilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo
 acetoxialquilo, cada uno con 1-20 átomos de carbono.

10

Ejemplos ventajosos de unidades monoméricas no iónicas **M3** son aquellos en los que $m' = 0$, $p' = 0$, Z e Y representan un enlace químico y R^{20} es un grupo alquilarilo que tiene 6-10 átomos de carbono.

- 15 También son adecuadas especialmente otras unidades monoméricas **M3** en las que $m' = 0$, $p' = 1$, Y es $-O-$, Z representa un enlace químico y R^{20} es un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono.

También son adecuadas otras unidades monoméricas **M3** donde $m' = 0$, $p' = 1$, Y es un enlace químico, Z es -O- y R^{20} es un grupo alquilo y/o un grupo hidroxialquilo que tiene 1-6 átomos de carbono.

- 5 Particularmente ventajoso, la unidad monomérica no iónica **M3** consiste en acetato de vinilo polimerizado, estireno y/o (met)acrilato de hidroxialquilo, especialmente estireno.

Según otra modalidad preferida, el polímero en forma de peine está esencialmente libre de una unidad monomérica no iónica **M3**. Esto significa que una proporción de unidades monoméricas no iónicas **M3** en el polímero en forma de peine es 0-1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine.

Según una modalidad preferida, el polímero en forma de peine, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine, comprende 20 - 100 % en moles, en particular 50 – 100 % en moles, especialmente 65 - 100 % en moles, por ejemplo 80 – 100 % en moles o 95 – 100 % en moles, de la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli(óxido de alquilenos) **M1**.

Especialmente, un polímero en forma de peine preferido, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine, comprende:

- a) 95 – 100 % en moles, especialmente 97 – 100 % en moles, particularmente o 98 – 100 % en moles, preferiblemente 99,5 % en moles, de la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli(óxido de alquilenos) **M1**,
- 25 b) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica catiónica **MC**,
- c) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica aniónica **MA**,
- d) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles,
- 30 de la al menos una unidad monomérica no iónica **M3**.

En tales u otros polímeros en forma de peine preferidos,

- la relación molar de las unidades monoméricas catiónicas **MC** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que 0,5, especialmente menor o igual que 0,1, en particular menor o igual que 0,01 o 0.

5

- la relación molar de las unidades monoméricas aniónicas **MA** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que 0,5, especialmente menor o igual que 0,1, en particular menor o igual que 0,01 o 0.

10

- la relación molar de las unidades monoméricas no iónicas **M3** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que 0,5, especialmente menor o igual que 0,1, en particular menor o igual que 0,01 o 0.

- 15 En particular, el polímero en forma de peine, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine, comprende 100 % en moles de la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli(óxido de alquileno) **M1**. En este caso, el polímero en forma de peine puede ser un homopolímero de unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** idénticas o un copolímero de
- 20 al menos dos unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** diferentes.

Dichos polímeros en forma de peine son preferidos, por ejemplo, si el polímero en forma de peine comprende unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** que incluyen o consisten en una estructura de fórmula I como se muestra arriba en donde el

25 parámetro p es igual a 1. Estos son, por ejemplo, unidades monoméricas basadas en poli(óxido de alquileno) (met)acrilato **M1**.

Según otra modalidad preferida, el polímero en forma de peine consiste esencialmente en la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de

30 alquileno) **M1** y la unidad monomérica no iónica **M3**. En este caso, el polímero en forma de

peine es un copolímero basado en al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales **M1** y la unidad monomérica no iónica **M3**.

Tales polímeros en forma de peine son preferidos, por ejemplo, si el polímero en forma de
 5 peine comprende unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** que incluyen o consisten en una estructura de fórmula I como se muestra arriba en donde el parámetro p es igual a 0. Estos son, por ejemplo, unidades monoméricas basadas en poli (óxido de alquilenos) alquénil éter **M1**.

10 Por ejemplo, un polímero en forma de peine preferido, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine, comprende:

a) 30 – 70 % en moles, especialmente 40 – 60 % en moles, particularmente o 40 – 50 % en moles, de la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquilenos) **M1** y

15 b) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica catiónica **MC**,

c) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles,
 20 de la al menos una unidad monomérica aniónica **MA**,

d) 30 – 70 % en moles, especialmente 40 – 60 % en moles, particularmente o 40 – 50 % en moles, de la al menos una unidad monomérica no iónica **M3**.

25 En tales u otros polímeros en forma de peine preferidos,

- la relación molar de las unidades monoméricas catiónicas **MC** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que 0,5, especialmente menor o igual que 0,1, en particular menor o igual que 0,01 o 0.

- la relación molar de las unidades monoméricas aniónicas **MA** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que 0,5, especialmente menor o igual que 0,1, en particular menor o igual que 0,01 o 0.

5

- la relación molar de las unidades monoméricas no iónicas **M3** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es 0,1 – 5, especialmente 0,5 – 2,5, en particular 0,8 – 2 o 1 – 1,5.

- 10 En una modalidad preferida adicional, el polímero en forma de peine comprende al menos un monómero catiónico **MC**. Por lo tanto, preferiblemente, el polímero en forma de peine consiste en cierta medida de al menos 30 % en moles, particularmente al menos 50 % en moles, en particular al menos 65 % en moles, especialmente al menos 90 % en moles o 95 % en moles, de unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** y las
- 15 unidades monoméricas catiónicas **MC**, con respecto al número total de unidades de monómero presentes en el polímero en forma de peine. Las unidades monoméricas restantes pueden ser, por ejemplo, las unidades monoméricas no iónicas **M3**. Especialmente, el polímero en forma de peine consiste en la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquilenos) **M1** y la al menos
- 20 una unidad monomérica catiónica **MC**.

Por ejemplo, otro polímero en forma de peine preferido, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine, comprende:

- 25 a) 10 – 99 % en moles, especialmente 40 – 95 % en moles, particularmente 50 – 75 % en moles, de la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquilenos) **M1**, y
- b) 1 – 90 % en moles, especialmente 5 – 60 % en moles, preferiblemente 25 – 50 % en
- 30 moles, de la al menos una unidad monomérica catiónica **MC**,

c) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica aniónica **MA**,

d) 0 – 75 % en moles, especialmente 5 – 60 % en moles, particularmente 25 – 50 % en moles o 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica no iónica **M3**.

En tales u otros polímeros en forma de peine preferidos,

- la relación molar de las unidades monoméricas catiónicas **MC** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es 0,1 – 5, especialmente 0,5 – 2,5, en particular 0,8 – 2 o 1 – 1,5,

- la relación molar de las unidades monoméricas aniónicas **MA** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que 0,5, especialmente menor o igual que 0,1, en particular menor o igual que 0,01 o 0,

- la relación molar de las unidades monoméricas no iónicas **M3** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es 0 – 5, especialmente 0,1 – 2,5, en particular 0,5 – 2 o 0,8 – 1,5.

Por tanto, en particular, la relación molar de las unidades monoméricas aniónicas **MA** respecto a las unidades monoméricas catiónicas **MC** está en el intervalo de 0 – 1, especialmente 0 – 0,9, en particular 0 – 0,5 o 0 – 0,05.

En una modalidad especialmente preferida, el polímero en forma de peine es un copolímero de bloques, por lo que al menos 75 % en moles, especialmente al menos 90 % en moles, preferiblemente al menos 99 % en moles, del número total de al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales **M1** están dispuestos en un primer bloque del copolímero de bloques.

En particular, el copolímero de bloques comprende un segundo bloque en el que al menos 75 % en moles, especialmente al menos 90 % en moles, preferiblemente al menos 99 % en moles, del número total de al menos una unidad monomérica catiónica **MC** están dispuestos.

5

En una modalidad preferida adicional, entre el primer bloque y el segundo bloque, hay un tercer bloque que comprende al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales **M1**, al menos una unidad monomérica catiónica **MC** y/o al menos una unidad monomérica no iónica **M3**. Especialmente, el tercer bloque tiene una distribución no aleatoria de las unidades monoméricas **M1** y/o las unidades monoméricas catiónicas **MC** en una dirección a lo largo de la cadena principal del polímero.

10

Por "distribución no aleatoria" se entiende en el presente caso una distribución no estadística de las unidades monoméricas **M1** y/o las unidades monoméricas **MC**. Esto significa que las unidades de monómero portadoras de cadenas laterales **M1** y/o las unidades iónicas **MC** están dispuestas en el tercer bloque, por ejemplo, de forma alterna y/o en una estructura de gradiente.

15

La estructura de los copolímeros se puede analizar y determinar, por ejemplo, mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (espectroscopía de RMN). Por espectroscopía de RMN ^{13}C y ^1H , en particular, la secuencia de las unidades monoméricas en el copolímero se puede determinar sobre la base de efectos de grupos vecinos en el copolímero y mediante el uso de evaluaciones estadísticas.

20

En todas las estructuras descritas anteriormente, se pueden añadir unidades monoméricas no iónicas **M3**, por ejemplo, para controlar la densidad de las otras unidades monoméricas en el polímero en forma de peine y/o para ajustar el polímero en forma de peine a necesidades específicas.

25

Preferiblemente, si se usa, la relación molar de las unidades monoméricas no iónicas **M3**, con respecto al número total de unidades monoméricas en el polímero en forma de peine,

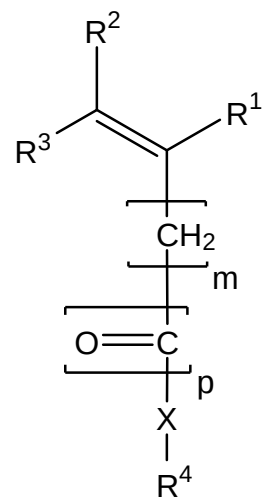
30

es de 0,0001 – 50 % en moles, en particular 0,0002 – 30 % en moles, especialmente 0,001 – 25 % en moles, ventajosamente 0,1 – 10 % en moles o 1 – 9 % en moles. Esto es especialmente válido para los copolímeros de bloques.

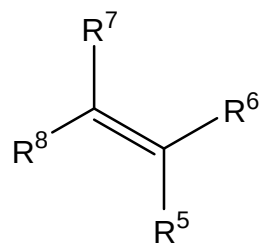
- 5 El polímero en forma de peine se prepara especialmente mediante polimerización por radicales libres, p. ej. mediante polimerización por radicales libres convencional o mediante polimerización por radicales libres controlada (también denominada polimerización por radicales libres vivos). Estas técnicas de polimerización son bien conocidas por los expertos.

10

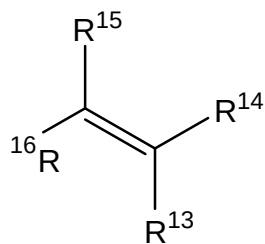
- Por tanto, unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales de poli (óxido de alquileo) etilénicamente insaturadas unilateralmente **M1'** de acuerdo con la fórmula V, opcionalmente al menos una unidad monomérica iónica etilénicamente insaturada unilateralmente **MC'** y/o **MA'** según la fórmula VI y/o VII y, opcionalmente, al menos una
- 15 unidad monomérica no iónico unilateralmente etilénicamente insaturada **M3'** de acuerdo con la fórmula VIII, se polimerizan juntas de manera que la relación molar de las unidades monoméricas catiónicas **MC** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** sea igual o menos de 10, especialmente menos de 5, la relación molar de las unidades monoméricas aniónicas **MA** respecto a las unidades monoméricas portadoras de
- 20 cadenas laterales **M1** es menos de 1, preferiblemente igual o menos de 0,5, y la relación molar de las unidades monoméricas no iónicas **M3** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es menor que 5.



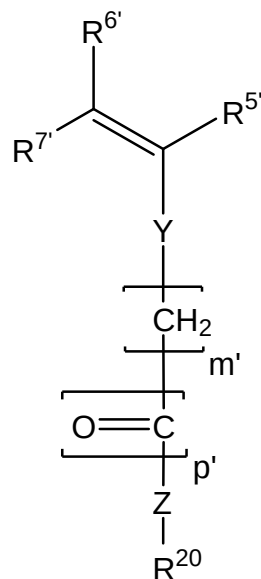
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

De este modo, $R^1 - R^{16}$, $R^{5'} - R^{7'}$, R^{20} , X, Y, Z, m, m', n y p, p' se definen como se describe anteriormente.

- 5 Entre las técnicas de polimerización por radicales libres controladas, se pueden utilizar la polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), la polimerización mediada por nitróxido (NMP) y/o polimerización radical por transferencia de átomos (ATRP).
- 10 En la polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, el control sobre la polimerización se logra mediante una reacción de transferencia de cadena reversible. Específicamente, una cadena de radicales libres en crecimiento se suma a lo que se denomina agente RAFT, lo que conduce a la formación de un radical libre intermedio. El agente RAFT luego se fragmenta, de tal manera que reforme otro agente
- 15 RAFT y un radical libre disponible para la propagación. De esta forma, la probabilidad de propagación se distribuye uniformemente en todas las cadenas. La longitud media de la

cadena del polímero formado es proporcional a la concentración del agente RAFT y a la conversión de la reacción. Los agentes RAFT utilizados son especialmente compuestos orgánicos de azufre. Particularmente adecuados son ditióésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y/o xantatos. La polimerización puede iniciarse de forma convencional
5 mediante iniciadores o autoiniciación térmica.

En la polimerización mediada por nitroxidos, los nitroxidos reaccionan de forma reversible con el extremo de la cadena activa para formar lo que se denomina una especie inactiva. El equilibrio entre los extremos de la cadena activa e inactiva está fuertemente al lado de
10 la especie inactiva, lo que significa que la concentración de especies activas es muy baja. Por tanto, se minimiza la probabilidad de que dos cadenas activas se encuentren y terminen. Un ejemplo de un agente NMP adecuado es la sustancia con el número de registro CAS 654636-62-1, disponible comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial "Blockbuilder MA".

En la polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP), la concentración de radicales libres se reduce mediante la adición de un complejo de metal de transición y un agente de control (a base de halógeno) hasta tal punto que las reacciones de terminación de cadena, como la desproporción o la recombinación, son muy sustancialmente
20 suprimidas.

En el presente contexto, se ha encontrado que la polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) es particularmente preferible, especialmente si se van a producir copolímeros de bloques.

El iniciador utilizado para la polimerización es más preferiblemente un compuesto azo y/o un peróxido como iniciador de radicales libres, que es al menos un representante seleccionado del grupo que consiste en peróxido de dibenzoilo (DBPO), peróxido de di-
30 terc-butilo, peróxido de diacetilo, azobisisobutironitrilo (AIBN), α,α' -dihidrocloruro de azodiisobutiramidina (AAPH) y/o azobisisobutiramidina (AIBA).

Si la polimerización se efectúa en solución acuosa o en agua, se utiliza ventajosamente como iniciador dihidrocloruro de α,α' -azodiisobutiramidina (AAPH).

5 Para el control de la polimerización, en particular, se utilizan uno o más representantes del grupo constituido por ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y/o xantatos.

Además, se ha descubierto que es ventajoso que la polimerización se efectúe al menos en parte, preferiblemente en su totalidad, en una solución acuosa.

10 En un segundo método conocido como reacción análoga al polímero, se sintetiza una cadena principal de ácido policarboxílico en un primer paso. Posteriormente, las cadenas laterales se unen al esqueleto del ácido policarboxílico, por ejemplo, mediante reacciones de esterificación, amidación o eterización con alcoholes, aminas y similares. Tales reacciones análogas a polímeros, así como los polímeros en forma de peine resultantes,
 15 se describen, por ejemplo, en WO 97/35814, WO 95/09821, DE 100 15135 A1, EP 1138697 A1, EP 1348729 A1 y WO 2005/090416. Los detalles sobre la reacción análoga al polímero se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 138 697 B1 en la página 7, línea 20 a la página 8, línea 50, así como en sus Ejemplos, o en el documento EP 1 061 089 B1 en la página 4, línea 54 a la página 5, línea 38 así como en sus Ejemplos.

20 Para la formación de copolímeros con estructuras de bloques y/o en gradiente, unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales de poli (óxido de alquilen) etilénicamente insaturadas unilateralmente **M1'** y unidades monoméricas iónicas etilénicamente insaturadas **MC'** y/o **MA'** y/o las unidades monoméricas no iónicas etilénicamente
 25 insaturadas **M3'** se añaden preferiblemente al menos parcialmente en momentos diferentes.

En una modalidad preferida adicional, en la polimerización, en una primera etapa a), una porción de las unidades monoméricas **M1'** se convierte o polimeriza y, después de
 30 alcanzar una conversión predeterminada, en una segunda etapa b), las unidades monoméricas aún no convertidas **M1'** (si están presentes) se polimerizan junto con la

unidad monomérica iónica **MC'** y/o **MÁ'** y/o la unidad monomérica no iónica **M3'**. La etapa a) se efectúa especialmente esencialmente en ausencia de unidades monoméricas iónicas **MC'** y/o **MA'** y **M3'**.

- 5 De esta manera, de una manera sencilla y económica, se puede preparar un copolímero que tiene una sección que consiste esencialmente en unidades monoméricas polimerizadas **M1'** seguidas de una sección que tiene una estructura en gradiente.

10 Aquí es ventajoso realizar los pasos 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 el paso a) se realiza especialmente hasta 0,1 – 100 % en moles, especialmente 1 – 95 % en moles, preferiblemente 10 – 90 % en moles, en particular 25 – 85 % en moles, especialmente 60 – 85 % en moles de unidades monoméricas **M1'** se han
15 convertido o polimerizado.

La conversión de los monómeros o el progreso de la polimerización se puede controlar de una manera conocida per se, por ejemplo, con ayuda de cromatografía líquida, especialmente cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

20 Un aspecto adicional de la presente invención está relacionado con un kit de piezas que comprende un polímero en forma de peine como se describió anteriormente y un plastificante para composiciones aglutinantes minerales. Por lo tanto, el plastificante y el polímero en forma de peine se diferencian desde un punto de vista químico y/o estructural.

25 El kit de piezas también puede estar presente en forma de una composición premezclada que comprende el polímero en forma de peine y el plastificante para composiciones aglutinantes minerales.

Lo que se entiende por el término "plastificante" en el presente contexto es especialmente
30 una sustancia que es capaz de mejorar la fluidez de las composiciones aglutinantes minerales, por ejemplo, composiciones de mortero y/o de cemento que se han mezclado

con agua, y/o de reducir el requerimiento de agua de tales composiciones. Las sustancias de este tipo también se denominan "superplastificantes".

Más particularmente, el plastificante comprende al menos un representante del grupo que consiste en lignosulfonatos, gluconatos, naftalensulfonatos, condensados de naftaleno-formaldehído sulfonados, sulfonatos de melamina, copolímeros vinílicos, copolímeros vinílicos sulfonados, policarboxilatos, especialmente éteres policarboxilatos o mezclas de los mismos.

Más particularmente, el plastificante es un policarboxilato, especialmente un éter de policarboxilato. Es más preferiblemente un polímero en forma de peine que tiene una cadena principal de policarboxilato y cadenas laterales de poliéter, donde las cadenas laterales de poliéter están unidas a la cadena principal de policarboxilato a través de grupos éster, éter, amida y/o imida. Más particularmente, el policarboxilato tiene una distribución de monómeros aleatoria, estadística, en bloques, alterna o en forma de gradiente.

Más preferiblemente, el superplastificante es un polímero **P** que tiene o consta de las siguientes unidades de subestructura:

a) partes molares a de una unidad de subestructura **S1** de fórmula X



b) partes molares b de una unidad de subestructura **S2** de fórmula XI



c) partes molares c de una unidad de subestructura **S3** de fórmula (XII)



d) partes molares d de una unidad de subestructura **S4** de fórmula (XIII)



5 donde

L independientemente representa H^+ , un ion de metal alcalino, ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal di- o trivalente, un ion de amonio o un grupo de amonio orgánico,

cada R^u independientemente de los demás es hidrógeno o un grupo metilo,

cada R^v independientemente de los demás es hidrógeno o COOM,

$r = 0, 1$ o 2 ,

$t = 0$ o 1 ,

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

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

y $s = 2-250$,

G^3 es independientemente NH_2 , $-NG^5G^6$, $-OG^7NG^8G^9$,

donde G^5 y G^6 son independientemente

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

o son un grupo hidroxialquilo o son un grupo acetoxietilo ($CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-$) o un grupo hidroxiiisopropilo ($HO-CH(CH_3)-CH_2-$) o un grupo acetoxiiisopropilo ($CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-$);

o G^5 y G^6 juntos forman un anillo del que forma parte el nitrógeno, para construir un anillo de morfolina o imidazolina;

G^7 es un grupo alquilenos C_2-C_4 ,

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

y donde a , b , c y d representan relaciones molares de las respectivas unidades de subestructura **S1**, **S2**, **S3** y **S4**, con

$a/b/c/d = (0,1-0,9) / (0,1-0,9) / (0-0,8) / (0-0,8)$,

especialmente $a/b/c/d = (0,3-0,9) / (0,1-0,7) / (0-0,6) / (0-0,4)$,

preferiblemente $a/b/c/d = (0,5-0,8) / (0,2-0,4) / (0,001-0,005) / 0$

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

La secuencia de las unidades de subestructura **S1**, **S2**, **S3** y **S4** puede ser alterna, en bloques o aleatoria. También es posible que una o más unidades de subestructura **S1**, **S2**, **S3** y **S4** formen una estructura en gradiente. En principio, también es posible que, además

de las unidades de subestructura **S1**, **S2**, **S3** y **S4**, estén presentes otras unidades estructurales. En particular, las secuencias de las unidades de subestructura **S1**, **S2**, **S3** y **S4** en el polímero **P** son aleatorias o estadísticas.

- 5 Preferiblemente, las unidades de subestructura **S1**, **S2**, **S3** y **S4** juntas tienen una proporción de al menos 50 % en peso, especialmente al menos 90 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso, del peso total del polímero **P**.

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

Preferiblemente, en el polímero **P**, $r = 0$ y $t = 1$. También ventajosamente, $r = 1-2$ y $t = 0$.

Más particularmente, en el polímero **P**, R^v es hidrógeno, R^u es un grupo metilo, $r = 1-2$ y
15 $t = 0$.

G^1 y/o G^2 en el polímero **P**, en cada caso independientemente, son ventajosamente - $[A'O]_s-G^4$ con $s = 8-200$, especialmente 20-70, y A' es un alquileo C_2 a C_4 .

- 20 En el polímero **P**, G^4 , en cada caso independientemente, es preferiblemente hidrógeno o un grupo metilo.

Especialmente, una relación a/b en el polímero **P** es mayor que la relación de unidades monoméricas **MC/M1** y/o una relación de **MA/M1** en el polímero en forma de peine
25 descrito anteriormente. En particular la relación a/b en el polímero **P** está en el intervalo de 1 – 10, en particular de 1,5 – 5, especialmente de 2 – 4.

Polímeros **P** muy particularmente ventajosos son aquellos en los que

- a) los restos R^u y R^v son hidrógeno,
30 b) $r = 0$,
c) $t = 1$,

- d) G^1 y G^2 , en cada caso independientemente, son $-[A'O]_s-G^4$ con $s = 20-70$ y $A' = \text{alquileo } C_2$,
- e) G^4 representa un grupo metilo y/o
- f) $a/b/c/d = (0,5-0,8) / (0,2-0,4) / (0,001-0,005) / 0$

5

Asimismo, los polímeros **P** ventajosos son aquellos en los que

- a) $t = 0$ y $r = 1-2$,
- b) G^1 , en cada caso independientemente, es $-[A'O]_s-G^4$ con $s = 8-200$, especialmente 20-70,
- 10 c) G^4 representa hidrógeno o un grupo metilo, especialmente hidrógeno,
- d) y/o A' es un alquileo C_2 a C_4 , especialmente un alquileo C_2 .

Un peso molecular ponderado (M_w) del polímero **P** está particularmente en el rango de 5'000-150'000 g/mol, preferiblemente 10'000-100'000 g/mol, especialmente 20'000-90'000 g/mol. El peso molecular medio ponderado (M_w) se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando polietilenglicol (PEG) como estándar.

La preparación de polímeros **P** es en sí conocida por el experto en la técnica. Los superplastificantes o polímeros **P** correspondientes también los suministra comercialmente Sika Schweiz AG bajo la serie de nombres comerciales ViscoCrete®.

Un aspecto adicional de la presente invención es una composición que comprende un polímero en forma de peine como se describió anteriormente y que además comprende un aglutinante mineral, agregados, un plastificante y/o arcillas expansivas. Por tanto, el polímero en forma de peine puede estar presente en forma premezclada junto con al menos uno de estos componentes, o el polímero en forma de peine está presente en una composición aglutinante mineral mezclada con agua.

Especialmente, la composición comprende el polímero en forma de peine como se describió anteriormente, un aglutinante mineral, agregados y arcillas expansivas. En particular, también está presente un plastificante. Especialmente, las arcillas expansivas son arcillas que forman parte del grupo de arcilla 2:1.

30

Además, la presente invención se refiere a un método que comprende las etapas de añadir a una composición que comprende arcillas expansivas, especialmente una composición aglutinante mineral que comprende arcillas expansivas:

5

(i) un polímero en forma de peine como se describió anteriormente, y

(ii) un plastificante como se describió anteriormente.

10 Preferiblemente, la adición del polímero en forma de peine se efectúa antes de la adición del plastificante. Sin embargo, también es posible, por ejemplo, añadir simultáneamente el polímero en forma de peine y el plastificante. Especialmente, las arcillas expansivas son arcillas que forman parte del grupo de arcilla 2:1.

15 Otro aspecto de la presente invención está relacionado con el uso de un polímero en forma de peine como se describió anteriormente como agente inertizante de arcilla y/o para reducir o inhibir los efectos adversos de las arcillas expansivas sobre la eficacia de los dispersantes, en particular de los dispersantes basados en PCE, en composiciones aglutinantes minerales que comprenden arcillas expansivas. Por lo tanto, el polímero en
20 forma de peine se puede usar, por ejemplo, para aumentar la fluidez y/o el tiempo de procesamiento de las composiciones aglutinantes minerales que comprenden arcillas expansivas y un dispersante, en particular un dispersante basado en PCE. Especialmente, las arcillas expansivas son arcillas que forman parte del grupo de arcilla 2:1.

25 Otras modalidades ventajosas y combinaciones de características de la invención surgirán de las siguientes modalidades ilustrativas y de la totalidad de las reivindicaciones de la patente.

Modalidades de ejemplo

30

1. Ejemplos de preparación de polímeros en forma de peine

1.1 Polímero en forma de peine **P1** (homopolímero no iónico)

Para la preparación de un homopolímero no iónico mediante polimerización libre controlada, un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, sistema de agitación, termómetro y un tubo de entrada de gas se cargó inicialmente con 57,4 g de metacrilato de metoxi polietilenglicol₁₀₀₀ al 50% (0,027 mol; peso molecular medio: 1000 g/mol; ~ 20 unidades de óxido de etileno por molécula) y 18 g de agua desionizada. La mezcla de reacción se calentó a 80°C con agitación vigorosa. Una suave corriente de gas inerte N₂ se hace pasar a través de la solución durante todo el tiempo de reacción. A continuación, se añadieron a la mezcla 378 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoiltio) pentanoico (1,35 mmol). Una vez que la sustancia se hubo disuelto completamente, se añadieron 67 mg de AIBN (0,41 mmol). A partir de entonces, la conversión se comprobó periódicamente mediante HPLC.

Cuando la conversión, basada en metacrilato de metoxi polietilenglicol, alcanzó 90 %, la reacción se detuvo. Se obtuvo una solución acuosa transparente, rojiza con un contenido de sólidos de alrededor del 40 % en peso que se diluyó con agua para obtener un contenido de sólidos de alrededor de 30 % en peso.

El polímero en forma de peine así obtenido es un homopolímero que comprende aproximadamente 20 unidades monoméricas cercanas a la cadena lateral y se denomina polímero en forma de peine **P1**.

1.2 Polímero en forma de peine **P2** (homopolímero no iónico)

Para la preparación de un homopolímero no iónico mediante polimerización por radicales libres convencional, se cargó inicialmente un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, un sistema de agitación, un termómetro y un tubo de entrada de gas con 186 g de agua desionizada. A una temperatura de 100°C, se agregaron 796 g de metacrilato de metoxi polietilenglicol₁₀₀₀ al 50 %, (0,37 mol, peso molecular medio 1'000

g/mol; ~ 20 unidades de óxido de etileno por molécula) en 180 minutos. Además, se añadió una solución de 4,5 g de hipofosfito de sodio y 6,7 g de agua en 175 minutos y se añadió una solución de 0,93 g de persulfato de sodio y 5,0 g de agua en 190 minutos. Una vez añadidas todas las soluciones, se enfrió la mezcla de reacción. Se obtuvo una solución transparente e incolora con un contenido de sólidos de alrededor del 40 % en peso que se diluyó con agua para obtener un contenido de sólidos de alrededor de 30 % en peso.

Este polímero se denomina polímero en forma de peine **P2**.

1.3 Polímero en forma de peine **P3** (copolímero de bloque catiónico)

Para la preparación de un copolímero catiónico mediante polimerización controlada por radicales libres, se cargó 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 metoxipolietilenglicol₁₀₀₀ al 50 % (0,027 mol; peso molecular medio: 1000 g/mol; ~ 20 unidades de óxido de etileno por molécula) y 28,3 g de agua desionizada. La mezcla de reacción se calentó a 80°C con agitación vigorosa. Una corriente de gas inerte suave N₂ se hizo pasar a través de la solución durante todo el tiempo de reacción. A continuación, se añadieron a la mezcla 378 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil) pentanoico (1,35 mmol). Una vez que la sustancia se hubo disuelto completamente, se añadieron 67 mg de AIBN (0,41 mmol). A partir de entonces, la conversión se comprobó periódicamente mediante HPLC.

Cuando la conversión, basada en metacrilato de metoxi polietilenglicol, alcanzó 80 %, se añadieron 14,81 g de cloruro de [2-(metacrililoilo)etil]trimetilamonio (0,054 mol). La mezcla se dejó reaccionar durante 2 h. más y luego se enfrió. Se obtuvo una solución acuosa transparente, rojiza con un contenido de sólidos de alrededor del 40 % en peso que se diluyó con agua para obtener un contenido de sólidos de alrededor de 30 % en peso.

El polímero en forma de peine así obtenido es un copolímero de bloques que comprende un primer bloque con aproximadamente 20 unidades monoméricas cercanas a la cadena lateral y un segundo bloque con aproximadamente 40 unidades monoméricas catiónicas. Este polímero se denomina polímero en forma de peine **P3**.

5 1.4 Más polímeros en forma de peine

Se produjeron otros polímeros en forma de peine de manera similar. De este modo, el metacrilato de metoxi polietilenglicol₁₀₀₀ fue reemplazado por metacrilato de metoxi polietilenglicol con diferentes longitudes de cadena (peso molecular medio de 500 g/mol, 10 2'000 g/mol, 3'000 g/mol y 5'000 g/mol) y/o el cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamonio (unidad monomérica catiónica) se reemplazó por ácido metacrílico (unidad monomérica aniónica).

El siguiente capítulo ofrece una descripción general de los polímeros en forma de peine 15 producidos y sus propiedades.

1.5 Descripción general de los polímeros en forma de peine

Tabla 1: Polímeros en forma de peine

N.º	Peso de MPEG-MA	Monómero iónico	Relación
P1	1'000 g/mol	ninguno	0
P2*	1'000 g/mol	ninguno	0
P3	1'000 g/mol	C	2
P4	2'000 g/mol	ninguno	0
P5	1'000 g/mol	C	0.2
P6	2'000 g/mol	C	0.2
P7	500 g/mol	ninguno	0
V1	ninguno	C	-

20

MPEG-MA = metacrilato de metoxi polietilenglicol

C = cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamonio

Relación= número de monómeros iónicos/número de monómeros MPEG-MA

* = Producido por polimerización de radicales libres convencional

5 2. Composiciones aglutinantes minerales

2.1 Mezclas de mortero

La mezcla de mortero usada para propósitos de prueba tenía la composición seca descrita en la Tabla 2:

10

Tabla 2: Composición seca de la mezcla de mortero

Componente	Cantidad [g]
Cemento (CEM I 42,5 N; Normo 4; disponible en Holcim Schweiz)	750 g
Relleno de piedra caliza	141 g
Arena 0-1 mm	738 g
Arena 1-4 mm	1107 g
Arena 4-8 mm	1154 g
Bentonita (arcilla expansiva)	Para proporciones ver la sección de resultados

15 Para hacer una mezcla de mortero, las arenas, el relleno de piedra caliza, el cemento y la bentonita (si se agregan) se mezclaron en seco en una mezcladora Hobart durante 1 minuto. En 30 segundos, el agua de mezcla (proporción de agua a cemento w/c = 0,49) y la mezcla se mezcló durante 2,5 minutos más. El tiempo total de mezclado en húmedo fue de 3 minutos en cada caso.

20 Antes de la adición a la mezcla de mortero, el respectivo polímero en forma de peine (bloqueador de arcilla) y plastificante (Sika® ViscoCrete® 3082; disponible de Sika, Schweiz) se mezclaron en el agua de mezcla (para las proporciones, ver la sección de resultados). Sika® ViscoCrete® 3082 es un superplastificante a base de éter de

policarboxilato estándar correspondiente a un polímero **P** como se describió anteriormente.

Estas composiciones de mortero se denominan **MC**.

5

2.2 Pastas de cemento

Las pastas de cemento utilizadas para los ensayos se basaron en 100 g de cemento (CEM I 42,5 N; Normo 4; disponible en Holcim Schweiz), 5 g de relleno de piedra caliza con un
10 tamaño de grano inferior a 0,125 mm, bentonita (para las proporciones en la sección de resultados) y agua.

Para hacer una pasta de cemento, se añadió la mezcla de cemento/relleno/bentonita a un vaso de precipitados y, en otro vaso de precipitados, el agua de mezcla en la que se había
15 mezclado previamente el polímero en forma de peine (bloqueador de arcilla) y el plastificante (Sika® ViscoCrete® 3082; disponible en Sika, Schweiz) (para las proporciones ver sección de resultados), fue añadido. Luego la mezcla de cemento/relleno/bentonita se vertió cuidadosamente en el vaso de precipitados que contenía el agua, y la mezcla húmeda se mezcló durante 1 minuto con un agitador de
20 hélice IKA a 1000 rpm. Como referencia, la relación agua/cemento de la pasta de cemento/relleno que incluía el PCE se ajustó a un flujo de 10-12 cm.

Estas pastas de cemento se denominan **CP**.

25 3. Procedimientos de prueba

Para determinar la eficacia de los polímeros en forma de peine bloqueadores de arcilla en la mezcla de mortero, se determinó el efecto dispersante del plastificante midiendo la extensión de la mesa de flujo (ABM) de una serie de mezclas de mortero de acuerdo con
30 EN 1015-3 a diferentes veces.

La eficacia de los polímeros en forma de peine que bloquean la arcilla en las pastas de cemento se determinó de manera similar. Sin embargo, en este caso se utilizó un mini cono de asentamiento sobre una placa de vidrio seco en lugar del equipo estándar definido en EN 1015-3.

El ensayo para determinar la resistencia a la compresión (en MPa) se realizó en prismas (40 x 40 x 160 mm) de acuerdo con la norma EN 12390-1 a 12390-4.

Asimismo, se registró la curva de temperatura de las composiciones aglutinantes minerales (mezclas de mortero, pastas de cemento) como control del comportamiento de hidratación y fraguado, respectivamente, después del mezclado. De ese modo, se determinó el tiempo hasta el inicio de la temperatura máxima global como una medida del tiempo de fraguado.

15 El contenido de aire se midió de acuerdo con EN 12350-7.

En las pruebas, todos los aditivos (bloqueador de arcilla, plastificante) se han añadido como soluciones o dispersiones acuosas con un contenido de principios activos de 30 % en peso. Se añadió bentonita en forma de polvo.

20 4. Resultados

La Tabla 3 ofrece una descripción general de una primera serie de pruebas realizadas y los resultados obtenidos. Los experimentos **R1** a **R5** son experimentos realizados con fines comparativos sin la adición de un polímero en forma de peine según la invención.

25 *Tabla 3 (todos los % en peso se dan con respecto al contenido de cemento en la*
composición aglutinante mineral)

[illegible]

Bentonita [% en peso]	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Bloqueador de arcilla - Proporción [% en peso]	-	-	B1 0,3	B2 0,3	V1 0,3	P1 0,3	P3 0,3	P4 0,3	P5 0,3	P6 0,3
Plastificante [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
w/c	0,4 4	0,4 4	0,4 4	0,4 4	0,4 4	0,4 4	0,4 4	0,4 4	0,4 4	0,4 4
FTS# [mm] luego										
- 0 min	178	121	152	148	153	177	183	154	166	155
- 30 min	151	115	137	145	135	157	167	142	145	140
- 60 min	149	110	124	132	125	149	139	130	144	136
Contenido de aire [%]	3,5	3,2	3,3	2,9	2,3	2,5	3,5	3,1	3,2	3,0
Ajuste de tiempo [h]	12, 3	10, 5	12, 3	11, 3	11, 7	12, 2	11, 2	10, 8	11, 0	10, 5

Plastificante = Sika® ViscoCrete® 3082

B1 = MasterSuna SBS 3890 (BASF)

B2 = Floerger Floquat FL 2250 (SNF sas, Francia)

- 5 # = distribución de la mesa de flujo según EN 1015-3. El tiempo "0 min" corresponde a la primera medición inmediatamente después de la mezcla de la muestra de mortero.

10 Los datos de la Tabla 3 muestran claramente que los polímeros en forma de peine de la invención son bloqueadores de arcilla altamente efectivos que son al menos tan efectivos como bloqueadores de arcilla conocidos. Además, con los polímeros en forma de peine de la invención, la actividad de bloqueo de la arcilla se puede mantener durante mucho tiempo a un nivel bastante alto. Son especialmente ventajosos los polímeros en forma de peine **P1** y **P3**, es decir, homopolímeros de monómeros portadores de cadenas laterales o

copolímeros de bloques de monómeros portadores de cadenas laterales con monómeros catiónicos. Por tanto, el polímero en forma de peine **P3** con unidades monoméricas catiónicas es el más eficaz.

- 5 La Tabla 4 muestra los resultados de un segundo conjunto de experimentos con polímeros en forma de peine que difieren en la longitud de la cadena lateral.

Tabla 4 (todos los % en peso se dan con respecto al contenido de cemento en la composición aglutinante mineral)

Experimento → ↓ Componentes	R6	R7	E6	E7	E8
Composición aglutinante mineral	MC	MC	MC	MC	MC
Bentonita [% en peso]	0	1	1	1	1
Bloqueador de arcilla - Proporción [% en peso]	-	-	P1 0,27	P4 0,27	P7 0,27
Plastificante [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
w/c	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
FTS# [mm] luego					
- 0 min	187	148	188	186	170
- 30 min	173	137	173	167	155
- 60 min	168	-	162	156	145
Contenido de aire [%]	2,4	2,4	2,6	2,5	2,6
Ajuste de tiempo [h]	16,0	13,3	13,2	12,8	15,3
Resistencia [MPa]					

después	de	19,3	20,0	18,3	19,8	19,0
- 1	día	45,7	44,5	48,3	49,1	44,8
- 28 días						

Plastificante = Sika® ViscoCrete® 3082

= distribución de la mesa de flujo según EN 1015-3. El tiempo "0 min" corresponde a la primera medición inmediatamente después de la preparación de la muestra de mortero.

Como se puede deducir de los resultados dados en la Tabla 4, los polímeros en forma de peine con una longitud de las cadenas laterales de al menos 1'000 g/mol o superiores son los más eficientes cuando se comparan con los polímeros en forma de peine que tienen diferentes longitudes de cadena.

La Tabla 5 muestra los resultados de un tercer conjunto de experimentos en los que los polímeros en forma de peine se comparan con moléculas de cadena lateral de MPEG individuales.

Tabla 5 (todos los % en peso se dan con respecto al contenido de cemento en la composición aglutinante mineral)

Experimento → ↓ Componentes	R8	R9	R10	R11	R12	E9
Composición aglutinante mineral	MC	MC	MC	MC	MC	MC
Bentonita [% en peso]	0	1	1	1	1	1
Bloqueador de arcilla - Proporción [% en peso]	-	-	B3 0,27	B4 0,27	B5 0,27	P1 0,27

Plastificante [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
w/c	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
FTS# [mm]						
después de	190	151	156	163	177	184
- 0 min	163	132	140	143	147	156
- 30 min	153	-	-	-	-	152
- 60 min						
Contenido de aire [%]	2,5	2,2	2,2	2,3	2,2	2,3
Ajuste de tiempo [h]	13,5	12,7	13,3	12,8	13,0	13,3
Resistencia [MPa]						
después de	22,1	21,6	21,7	22,0	21,2	22,5
- 1 día						

Plastificante = Sika® ViscoCrete® 3082

B3 = metoxi polietilenglicol₁₀₀₀ (peso molecular medio: 1'000 g/mol)

B4 = metoxi polietilenglicol₃₀₀₀ (peso molecular medio: 3'000 g/mol)

5 B5 = metoxi polietilenglicol₅₀₀₀ (peso molecular medio: 5'000 g/mol)

= distribución de la mesa de flujo según EN 1015-3. El tiempo "0 min" corresponde a la primera medición inmediatamente después de la preparación de la muestra de mortero.

10 Como es evidente a partir de la Tabla 5, las cadenas laterales de MPEG individuales son menos efectivas en comparación con el polímero en forma de peine **P1** de la invención.

La Tabla 6 muestra los resultados de una cuarta serie de experimentos en los que el efecto de dispersión de los polímeros en forma de peine bloqueadores de arcilla de la invención se compara con un PCE estándar en pastas de cemento sin arcillas expansivas.

Tabla 6 (todos los % en peso se dan con respecto al contenido de cemento en la composición aglutinante mineral)

Experimento → ↓ Componentes	R13	R14	E10	E11
Composición aglutinante mineral	CP	CP	CP	CP
Bentonita [% en peso]	-	-	-	-
Bloqueador de arcilla - Proporción [% en peso]	-	-	P1 0,5	P3 0,5
Plastificante [% en peso]	-	0,5	-	-
w/c	0,36	0,36	0,36	0,36
FTS# [mm] después de - 0 min	65	113	67	67

Plastificante = Sika® ViscoCrete® 3082

- 5 # = distribución de la mesa de flujo según EN 1015-3 con un mini cono de asentamiento (ver arriba). El tiempo "0 min" corresponde a la primera medición inmediatamente después de la mezcla de la muestra de mortero.

10 Por tanto, los polímeros en forma de peine bloqueadores de la arcilla según la presente invención no tienen ningún efecto plastificante significativo. Se han obtenido resultados similares en mezclas de mortero **MC**.

La Tabla 7 muestra los resultados de un quinto conjunto de experimentos mediante los cuales se han probado diferentes bloqueadores de arcilla en composiciones de mortero con diferentes contenidos de arcilla. Por lo tanto, todos los experimentos **VC1-VC14** se han realizado con la mezcla de mortero **MC**, una proporción de agua a cemento (w/c) de 0,44, 0.5 % en peso de plastificante (Sika® ViscoCrete® 3082) y (si se agrega) 0,25 % en peso de bloqueador de arcilla como se muestra en la segunda columna de la Tabla 7. En los experimentos **VC13 - VC14**, el plastificante se ha omitido, por lo que solo la capacidad reductora de agua de **P1** podría compararse directamente con **B1** en ausencia de arcilla.

Tabla 7 (todos los % en peso se dan con respecto al contenido de cemento en la composición aglutinante mineral)

Experimento	Bloqueador de arcilla	Bentonita [% en peso]	FTS # [mm] después de 0 min.	Aumento de FTS@
VC1	-	1,00	148	+ 29,7 %
VC2		0,66	160	
VC3		0,33	178	
VC4		-	192	
VC5	B1	1,00	190	+ 30,5 %
VC6		0,66	220	
VC7		0,33	244	
VC8		-	248 (sangrado observado)	
VC9	P1	1,00	190	+ 11,6 %
VC10		0,66	198	
VC12		0,33	209	
VC12		-	212	
VC13 ⁺	P1	-	133	
VC14 ⁺	B1	-	222	

B1 = MasterSuna SBS 3890 (BASF)

= distribución de la mesa de flujo según EN 1015-3. El tiempo "0 min" corresponde a la

primera medición inmediatamente después de la preparación de la muestra de mortero.

@ = aumento relativo de FTS con respecto a FTS con 1 % en peso de bentonita para un bloqueador de arcilla dado

5 + = sin plastificante

Los datos proporcionados en la Tabla 7 muestran que los polímeros en forma de peine de la invención son muy sólidos, es decir, la sensibilidad a los contenidos variables de arcilla expansiva es bastante baja. Específicamente, cuando se reduce el contenido de arcilla de 10 1 % en peso a 0 % en peso, con el polímero en forma de peine **P1** de la invención como bloqueador de arcilla, el FTS aumenta solo en 11,6 %. Con todos los demás bloqueadores de arcilla **B1** probados, el aumento en FTS es > 30 % y, por tanto, mucho más alto en este rango de contenidos de arcilla expansivas. El aumento mucho más fuerte de **B1** (experimento **VC14**) puede explicarse por el efecto plastificante significativamente más 15 fuerte del propio **B1** (experimento **VC14**) en comparación con el polímero en forma de peine **P1** de la invención (experimento **VC13**).

La Tabla 8 compara la eficacia del polímero en forma de peine **P1** de la invención, que se produjo mediante una polimerización por radicales libres controlada, y el polímero en 20 forma de peine **P2** de la invención, que se produjo mediante una polimerización de radicales libres convencional.

Tabla 8 (todos los % en peso se dan con respecto al contenido de cemento en la composición aglutinante mineral)

Experimento → ↓ Componentes	R15	R16	E12	E13
Composición aglutinante mineral	MC	MC	MC	MC
Bentonita [% en peso]	0	1	1	1

Bloqueador de arcilla - Proporción [% en peso]	-	-	P1 0,27	P2 0,27
Plastificante [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5
w/c	0,48	0,48	0,48	0,48
FTS# [mm] después de	190	151	184	188
- 0 min	163	132	156	152
- 30 min	153	-	152	147
- 60 min				
Contenido de aire [%]	2,5	2,2	2,3	2,4
Ajuste de tiempo [h]	13,5	12,7	13,3	12,5
Resistencia [MPa] después de - 1 día	22,1	21,6	22,5	22,1

Plastificante = Sika® ViscoCrete® 3082

= distribución de la mesa de flujo según EN 1015-3. El tiempo "0 min" corresponde a la primera medición inmediatamente después de la preparación de la muestra de mortero.

- 5 Es evidente que ambos polímeros inventivos **P1** y **P2** que tienen una longitud de cadena lateral similar de 1'000 g/mol muestran una eficacia bloqueadora de arcilla similar, aunque se produjeron con diferentes procesos de polimerización.
- Como entenderá un experto en la técnica, la presente descripción se puede emplear en otras formas específicas sin apartarse de su espíritu o características esenciales. Por lo
- 10 tanto, las modalidades descritas actualmente se consideran en todos los aspectos ilustrativas y no restrictivas.

Reivindicaciones

1. Un polímero en forma de peine, en particular para su uso como agente inertizante de arcilla, que comprende:

a) al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli(óxido de alquileo) **M1** sin grupos iónicos,

b) opcionalmente al menos una unidad monomérica catiónica **MC**,

c) opcionalmente al menos una unidad monomérica aniónica **MA**,

d) opcionalmente, al menos una unidad monomérica no iónica **M3**,

en donde la relación molar de las unidades monoméricas catiónicas **MC** respecto a

las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que

10, la relación molar de las unidades monoméricas aniónicas **MA** respecto a las

unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es menor que 1,

preferiblemente igual o menor que 0,5, y la relación molar de las unidades

monoméricas no iónicas **M3** respecto a las unidades monoméricas portadoras de

cadenas laterales **M1** es menor que 5.

2. Un polímero en forma de peine según la reivindicación 1, en donde la unidad monomérica portadora de cadenas laterales **M1** incluye una estructura de fórmula I

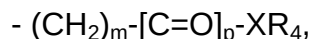


en donde

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

R^3 , en cada caso independientemente, es H, un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente H o CH_3 o mezclas de los mismos, o un grupo de

fórmula



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

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

5 X, en cada caso independientemente, es -O- o -NH-,

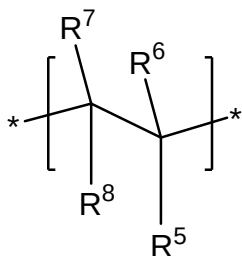
R^8 es un grupo de fórmula $-\text{[AO]}_n-\text{R}^a$

donde A = alquileo C_2 a C_4 , R^a es H, un grupo alquilo C_1 a C_{20} ,

grupo -cicloalquilo o grupo -alquilarilo,

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

- 10 3. Un polímero en forma de peine según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la unidad monomérica catiónica **MC** en el polímero incluye o consiste en un monómero que tiene una estructura de fórmula II,



(II)

en donde

R^5 , en cada caso independientemente, es $-\text{[D]}_d-\text{[E]}_e-\text{F}$, con

15 D = $-(\text{COO})-$ y/o $-(\text{CONH})-$,

E = un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

F = $-\text{N}^+\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$, $-\text{S}^+\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ y/o $-\text{P}^+\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$,

en donde R^{10} , R^{11} y R^{12} son independientemente entre sí H, un resto de

hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de C, un resto de

20 hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de C y/o un resto arilo

que tiene de 6 a 14 átomos de C;

por lo cual

$d = 0 \text{ o } 1,$

$e = 0 \text{ o } 1,$

25 R^6 , R^7 y R^8 , en cada caso independientemente, son H o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

4. Un polímero en forma de peine según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la unidad monomérica aniónica **MA** en el polímero incluye o consiste en un monómero que tiene una estructura de fórmula III,



en donde

- 5 R^{13} , en cada caso independientemente, es $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2-\text{OM}$,
 $-\text{O}-\text{PO}(\text{OM})_2$ y/o $-\text{PO}(\text{OM})_2$,
 R^{14} y R^{15} , en cada caso independientemente, son H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,
 R^{16} , en cada caso independientemente, son H, $-\text{COOM}$ o un grupo alquilo que tiene
 10 de 1 a 5 átomos de carbono,
 o donde R^{13} forma un anillo junto con R^{16} para dar $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$,
 M independientemente entre sí es H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal di- o trivalente, un ion de amonio y un grupo de amonio orgánico.
- 15 5. Un polímero en forma de peine según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monómero no iónico **M3** tiene una estructura de fórmula IV,



en donde

$\text{R}^{5'}$, $\text{R}^{6'}$, $\text{R}^{7'}$ son los mismos que se definen para R^6 , R^7 y R^8 , y m' y p' son los mismos que se definen para m y p como se describió anteriormente en el contexto del copolímero,

Y, en cada caso independientemente, es un enlace químico o -O-,

Z, en cada caso independientemente, es un enlace químico, -O- o -NH-,

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

6. Un polímero en forma de peine según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero en forma de peine, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine, comprende:

a) 95 – 100 % en moles, especialmente 97 – 100 % en moles, particularmente o 98 – 100 % en moles, preferiblemente 99,5 % en moles, de la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli(óxido de alquilenos)

M1,

b) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica catiónica **MC**,

c) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica aniónica **MA**,

d) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica no iónica **M3**.

7. Un polímero en forma de peine según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero en forma de peine, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine, comprende:

a) 30 - 70 % en moles, especialmente 40 - 60 % en moles, particularmente o 40 - 50 % en moles, de la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquilenos) **M1**, y

b) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica catiónica **MC**,

c) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica aniónica **MA**,

d) 30 – 70 % en moles, especialmente 40 – 60 % en moles, particularmente o 40 – 50 % en moles, de la al menos una unidad monomérica no iónica **M3**.

8. Un polímero en forma de peine según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero en forma de peine, con respecto al número total de unidades monoméricas presentes en el polímero en forma de peine, comprende:

a) 10 – 99 % en moles, especialmente 40 – 95 % en moles, particularmente o 50 – 75 % en moles, de la al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquilenos) **M1**, y

b) 1 – 90 % en moles, especialmente 5 – 60 % en moles, preferiblemente 25 – 50 % en moles, de la al menos una unidad monomérica catiónica **MC**,

c) 0 – 1 % en moles, especialmente 0 – 0,1 % en moles, preferiblemente 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica aniónica **MA**,

d) 0 – 75 % en moles, especialmente 5 – 60 % en moles, particularmente 25 – 50 % en moles o 0 % en moles, de la al menos una unidad monomérica no iónica **M3**.

9. Un polímero en forma de peine según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero en forma de peine consiste esencialmente en al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquilenos) **M1** y, opcionalmente, la unidad monomérica no iónica **M3**.

10. Un polímero en peine según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero en forma de peine consiste en al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquilenos) **M1** y la al menos una unidad monomérica catiónica **MC**.
- 5 11. Un polímero en forma de peine según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero en forma de peine es un polímero en bloque, por lo que, al menos 75 % en moles, especialmente al menos 90 % en moles, preferiblemente al menos 99 % en moles, del número total de al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales **M1** están dispuestos en un primer bloque del
10 copolímero de bloques y en donde el copolímero de bloques comprende un segundo bloque en el que al menos 75 % en moles, especialmente al menos 90 % en moles, preferiblemente al menos 99 % en moles, del número total de la al menos una unidad monomérica catiónica **MC** están dispuestos.
12. Kit de piezas que comprende un polímero en forma de peine según cualquiera de las
15 reivindicaciones 1 a 11 y un plastificante para composiciones aglutinantes minerales, especialmente un éter de policarboxilato que es químicamente y/o estructuralmente diferente del polímero en forma de peine.
13. Composición que comprende un polímero en forma de peine según cualquiera de las
20 reivindicaciones 1 a 11 y que además comprende un aglutinante mineral, agregados y/o arcillas expansivas.
14. Método, en particular para plastificar una composición aglutinante mineral, que comprende las etapas de añadir a una composición que comprende arcillas expansivas, especialmente una composición aglutinante mineral que comprende arcillas expansivas (i) un polímero en forma de peine según cualquiera de las
25 reivindicaciones 1 a 11, y (ii) un plastificante para composiciones aglutinantes minerales.
15. Uso de un polímero en forma de peine según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como un agente inertizador de arcilla y/o para reducir o inhibir los efectos
30 adversos de las arcillas expansivas sobre la eficacia de los dispersantes, en particular de los dispersantes basados en PCE, en composiciones aglutinantes minerales.

Resumen

Un polímero en forma de peine, en particular para su uso como agente inertizante de arcilla, comprende: a) al menos una unidad monomérica portadora de cadenas laterales de poli (óxido de alquileo) **M1** sin grupos iónicos, b) opcionalmente al menos una unidad monomérica catiónica **MC**, c) opcionalmente al menos una unidad monomérica aniónica **MA**, c) opcionalmente, al menos una unidad monomérica no iónica **M3**, en donde la relación molar de las unidades monoméricas catiónicas **MC** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es igual o menor que 10, la relación molar de las unidades monoméricas aniónicas **MA** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es menor que 1, preferiblemente igual o menor que 0,5, y la relación molar de las unidades monoméricas no iónicas **M3** respecto a las unidades monoméricas portadoras de cadenas laterales **M1** es menor que 5.