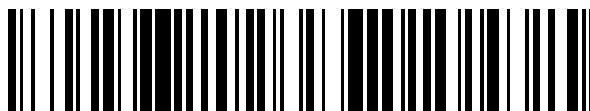


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 699**

51 Int. Cl.:

C08F 220/28 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2014 PCT/EP2014/066772**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15043805**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2014 E 14747647 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3049451**

54 Título: **Uso de copolímeros catiónicos**

30 Prioridad:

27.09.2013 EP 13186438

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.07.2018

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**KRAUS, ALEXANDER;
MITKINA, TATIANA;
DIERSCHKE, FRANK;
PULKIN, MAXIM y
NICOLEAU, LUC**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 676 699 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de copolímeros catiónicos

La presente invención se refiere a copolímeros catiónicos, a un procedimiento para la producción de estos copolímeros catiónicos y al uso de estos copolímeros catiónicos como dispersantes para sistemas aglutinantes de geopolímeros.

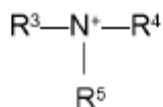
Se describen dispersantes similares en el documento WO 2012/076365 A1, reivindicando un copolímero que consiste entre el 16 y el 95% en moles de una unidad estructural catiónica (A), entre el 5 y el 55% en moles de una unidad estructural macromonoméramera (B), hasta el 80% en moles de una unidad estructural (C), y hasta el 80% en moles de una unidad estructural (D) distinta de la unidad estructural (C), en el que la unidad estructural (A) incluye al menos una unidad de las fórmulas generales (I) y/o (II) siguientes:



en las que

R¹ en cada aparición es igual o diferente y representa hidrógeno y/o metilo,

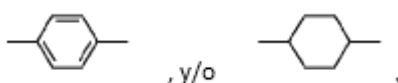
R² =



R³, R⁴ y R⁵ en cada aparición son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, un resto hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado ciclo-alifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono y/o un arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono o polietilenglicol (PEG),

Y en cada aparición es igual o diferente y representa oxígeno, -NH y/o -NR³,

V en cada aparición es igual o diferente y representa -(CH₂)_x-,



en las que

x en cada aparición es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 6, y

X en cada aparición es igual o diferente y representa un átomo de halógeno, un sulfato de alquilo C₁₋₄ y/o un sulfonato de alquilo C₁₋₄; así como

el uso de estos copolímeros como aditivos para sistemas de materiales de construcción acuosos que contienen aglutinantes inorgánicos, en particular aglutinantes basados en sulfato de calcio.

5 Se hizo referencia al cemento Portland por primera vez en la patente británica BP 5022, momento desde el cual ha experimentado un desarrollo adicional continuo. En la actualidad, se considera uno de los aglutinantes inorgánicos más extendidos. El cemento Portland se endurece hidráulicamente en virtud de su alto contenido de CaO.

Ciertas escorias de procesos metalúrgicos pueden usarse en forma de aglutinantes hidráulicos latentes como aditivos para el cemento Portland. También es posible la activación con álcalis fuertes, tales como hidróxidos de metales alcalinos o vidrios solubles ("waterglasses"), por ejemplo.

10 Los sistemas aglutinantes inorgánicos basados en compuestos reactivos, insolubles en agua, en base a SiO₂ junto con Al₂O₃, que se curan en un medio acuoso-alcalino, son también de conocimiento común. Los sistemas aglutinantes curados de este tipo se denominan también "geopolímeros" y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.349.386, WO 85/03699 y US 4.472.199.

15 Las mezclas de óxido reactivo empleadas en este contexto incluyen metacaolín, microsilice, escorias, cenizas volantes, arcilla activada, puzolanas o sus mezclas. El medio alcalino para activar los aglutinantes consiste típicamente en soluciones acuosas de carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos y/o silicatos de metales alcalinos, tales como vidrio soluble. En comparación con el cemento Portland, los geopolímeros pueden ser más rentables y más estables, y pueden tener un balance de emisiones de CO₂ más favorable.

20 Las suspensiones acuosas de cemento frecuentemente se mezclan con aditivos en forma de dispersantes con el fin de mejorar sus propiedades de procesamiento, tales como la capacidad de amasado, la fluidez, la capacidad de pulverización, la extensibilidad o la capacidad de bombeo. Estas mezclas son capaces de alterar los aglomerados, mediante adsorción en la superficie de las partículas, y de dispersar las partículas formadas. Especialmente en el caso de dispersiones altamente concentradas, esto resulta en una mejora notable en las propiedades de procesamiento.

25 En la producción de mezclas de materiales de construcción cementosos tales como hormigón, este efecto puede utilizarse para un efecto particularmente ventajoso, ya que, de otra manera, con el fin de conseguir una consistencia fácilmente procesable, se necesitaría sustancialmente más agua de la necesaria para el posterior procedimiento de hidratación. Como resultado de este exceso de agua, que se evapora gradualmente después de que se produce el endurecimiento, quedan cavidades que deterioran significativamente la resistencia y la robustez
30 mecánica de las construcciones. Dichos plastificantes o dispersantes se usan para reducir la fracción de agua que es excesiva en el sentido de la hidratación, y/o para optimizar las propiedades de procesamiento para una relación agua/cemento determinada.

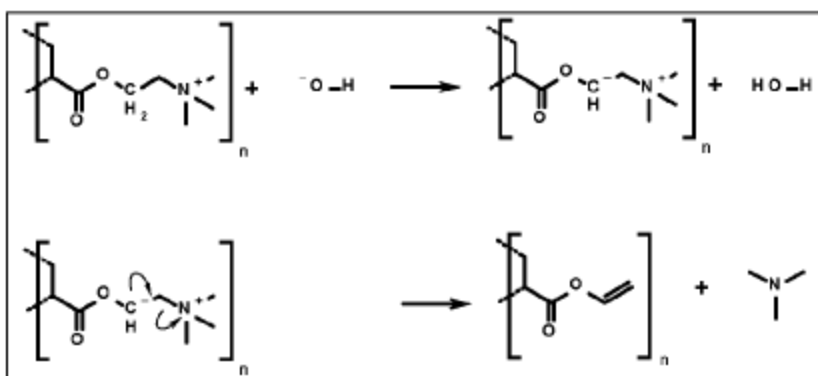
Los ejemplos de los dispersantes o plastificantes de cemento usados principalmente hasta la fecha son sales de condensados de ácido naftalenosulfónico/formaldehído (véase el documento EP 214412 A1; identificados en
35 adelante como naftalenosulfonatos), sales de condensados de ácido melaminasulfónico/formaldehído (véase el documento DE 1671017 A; identificados a continuación como melaminasulfonatos), y también sales de ácidos policarboxílicos (véanse los documentos US 5.707.445 B1, EP 1110981 A2, EP 1142847 A2; identificados a continuación como policarboxilatos). Dichos policarboxilatos se preparan principalmente mediante copolimerización por radicales de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (tales como ácido acrílico, ácido
40 metacrílico o ácido maleico y/o sus sales) y poli(óxidos de alquileno) que tienen un grupo terminal polimerizable (tales como metacrilatos, éteres alílicos o éteres vinílicos). Este modo de preparación conduce a polímeros que tienen una estructura similar a un peine.

La actividad de las moléculas usadas se deriva de dos efectos diferentes. En primer lugar, los grupos ácidos cargados negativamente de los plastificantes se adsorben sobre la superficie del grano de cemento, que está
45 cargada positivamente con iones de calcio. La doble capa electrostática formada de esta manera resulta en una repulsión electrostática entre las partículas, que es relativamente débil, sin embargo. En el caso de los polímeros peine indicados anteriormente, esta repulsión electrostática está reforzada además por el volumen estérico de las cadenas de poli(óxido de alquileno) no adsorbentes. Esta repulsión estérica es mucho más fuerte que la repulsión electrostática y, por lo tanto, es fácil explicar por qué el efecto plastificante de los policarboxilatos es mucho más
50 fuerte que el de los naftalenosulfonatos o melaminasulfonatos; en otras palabras, con el fin de obtener una plastificación comparable, el policarboxilato puede añadirse a una velocidad significativamente menor.

Los geopolímeros indicados anteriormente exhiben diferencias claras con relación a los sistemas cementosos, haciendo estas diferencias que sea más difícil o imposible usar los plastificantes indicados. Con el fin de obtener
55 tiempos de endurecimiento aceptables, los componentes de óxido reactivo requieren una fuerte activación alcalina. Este mayor nivel de alcalinidad impone requisitos particulares sobre los dispersantes. Estos requisitos, en el caso

de muchos plastificantes de hormigón comerciales, no están suficientemente garantizados. Además, estos sistemas bajos en calcio generalmente no tienen ninguna superficie de grano cargada positivamente. Por el contrario, las superficies son superficies de silicato o SiO₂, que a los valores de pH implicados están frecuentemente cargadas negativamente. Además, el alto nivel de alcalinidad que se requiere para la activación constituye también una alta carga de sal, lo que puede anular un efecto de dispersión que es posible a niveles de pH más bajos.

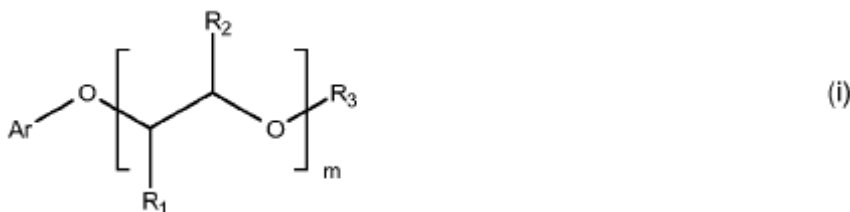
El documento WO 2012/076365 mencionado inicialmente describe copolímeros catiónicos que son bastante prometedores para dispersar sistemas aglutinantes de geopolímeros que exhiben superficies de grano cargadas negativamente. Sin embargo, estos copolímeros muestran una disminución en la carga positiva con el tiempo cuando son sometidos a los entornos altamente alcalinos que están presentes en los sistemas de geopolímeros. Esto se debe a la denominada eliminación de Hoffmann, como se muestra en el esquema de reacción siguiente:



Como una consecuencia, los copolímeros catiónicos que son estables frente a la eliminación de Hoffmann serían altamente deseables.

Una solución alternativa a este problema se encontró en el documento PCT/EP2013/056761 no publicado, con fecha de prioridad del 11 de Abril de 2012, de los presentes inventores, que divulga un producto de policondensación que comprende como componentes monómeros:

A) al menos un aril polioialquilen éter de la fórmula (i)



en la que

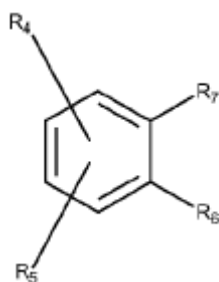
Ar es un grupo arilo,

R₁ y R₂ cada uno independientemente del otro se seleccionan de entre H, metilo y etilo, en la que preferentemente al menos uno de los grupos R₁ y R₂ es H,

m es un número entero de 1 a 300 y

R₃ se selecciona de entre el grupo que consiste en H, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, fosfato, y también mezclas de los mismos;

B) al menos un compuesto aromático de fórmula (ii),



(ii)

5

10

en la que R_4 y R_5 cada uno independientemente del otro se seleccionan de entre H, R_8 , OH, O_8 , $C(O)R_8$, COOH, $COOR_8$, SO_3H , SO_3R_8 y NO_2 y también sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos y sales de amonio de los mismos, o conjuntamente son un anillo fusionado adicional, donde R_8 cada uno independientemente se selecciona de entre el grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y R_6 y R_7 cada uno independientemente del otro se seleccionan de entre OH, OR_9 , $C(O)R_9$, COOH y $COOR_9$ y también sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos y sales de amonio de los mismos, donde R_9 cada uno independientemente se selecciona de entre el grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo;

C) al menos un aldehído; y también opcionalmente

15

D) al menos un compuesto aromático adicional, seleccionado de entre el grupo que consiste en fenol, 2-fenoxietanol, fosfato y fosfonato de 2-fenoxietilo, ácido 2-fenoxiacético, 2-(2-fenoxietoxi)etanol, fosfato y fosfonato de 2-(2-fenoxietoxi)etilo, fosfato y fosfonato de 2-[4-(2-hidroxietoxi)fenoxi]etilo y fosfato y fosfonato de 2-[4-(2-fosfonatoxietoxi)fenoxi]etilo y fosfonato, metoxifenol, ácido fenolsulfónico, alcohol furfurílico, y también mezclas de los mismos; así como

20

el uso de este producto de policondensación como un dispersante para suspensiones acuosas de aglutinantes inorgánicos seleccionados de entre el grupo que abarca aglutinantes hidráulicos, aglutinantes hidráulicos latentes, aglutinantes puzolánicos y/o aglutinantes de silicato de aluminio activados con álcalis, y también mezclas de los mismos.

25

Sin embargo, este producto de policondensación, al tener una alta afinidad por las superficies de silicato o SiO_2 debido al componente B), no funciona bien con vidrio soluble acuoso ya que el activador alcalino del sistema de geopolímero, vidrio soluble, se une a la mayoría del producto de policondensación. De esta manera, era deseable un enfoque diferente.

30

El problema abordado por los inventores fue el de evitar sustancialmente al menos algunas de las desventajas descritas anteriormente de la técnica anterior. Más particularmente, la intención era encontrar dispersantes que fuesen capaces de adsorber a aglutinantes bajos en calcio a niveles de pH relativamente altos y, por lo tanto, también de sistemas de geopolímeros dispersantes. Estos dispersantes deberían exhibir una alta afinidad por las superficies cargadas negativamente, preferentemente a niveles de pH muy altos. Idealmente deberían ser adecuados también para la dispersión de sistemas mixtos que comprenden no solo materias primas de geopolímeros, como microsilíce, metacaolín, escorias, cenizas volantes, arcillas, puzolanas o mezclas de los mismos (conocidos también como "materiales cementantes suplementarios" o "SCM"), sino también sistemas que contienen una pequeña cantidad de cemento Portland.

35

Los problemas identificados anteriormente se resuelven con las características de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones preferentes.

40

Sorprendentemente se encontró que los copolímeros catiónicos de la presente invención, en los que la carga catiónica es debida a la presencia de ciertos grupos cíclicos y/o policatiónicos, son estables frente a la eliminación de Hoffmann.

De esta manera, la presente invención proporciona, en primer lugar, un copolímero catiónico, que comprende

a) del 3 al 97% en moles de una unidad estructural catiónica de fórmula (III)



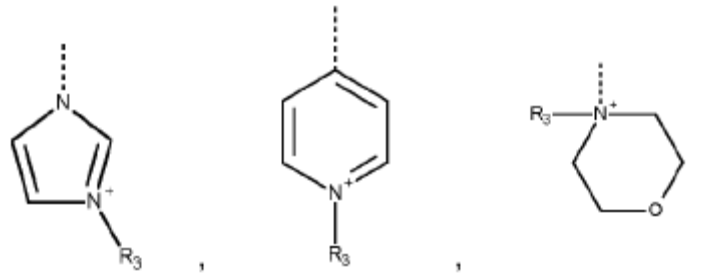
5

en la que

R¹ en cada aparición es igual o diferente y representa hidrógeno y/o metilo,

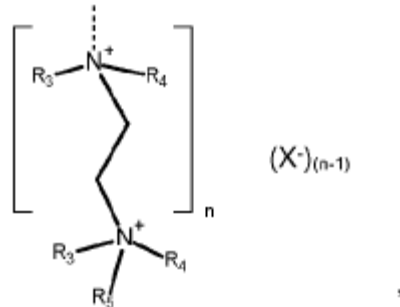
10

R² en cada aparición es igual o diferente y se selecciona de entre el grupo que consiste en:



15

y/o



20

25

en las que

R³, R⁴ y R⁵, en cada aparición, son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y/o un resto de polietilenglicol (PEG),

30

l, en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 2,

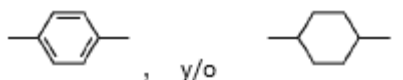
m, en cada aparición, es igual o diferente y representa 0 o 1,

n, en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 10,

Y, en cada aparición, es igual o diferente y representa un grupo ausente, oxígeno, NH y/o NR³,

V, en cada aparición, es igual o diferente y representa -(CH₂)_x-,

35

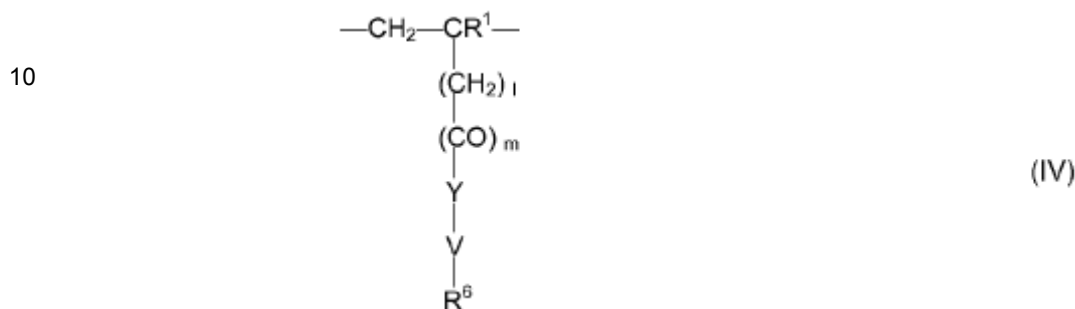


en las que

x, en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 6, y

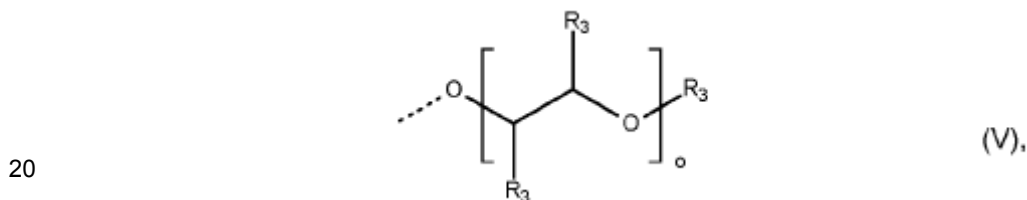
5 X, en cada aparición, es igual o diferente y representa un átomo de halógeno, un sulfato de alquilo C₁₋₄, un sulfonato de alquilo C₁₋₄, un sulfonato de (alc)arilo C₆₋₁₄ y/o un equivalente monovalente de un anión polivalente, que se selecciona de entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato y/o un polifosfato;

b) del 97 al 3% en moles de una unidad estructural macromonomera de fórmula (IV)



15 en la que

R⁶, en cada aparición, es igual o diferente y representa un grupo polioxialquileno de la fórmula (V) siguiente



en la que

o, en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 300, y

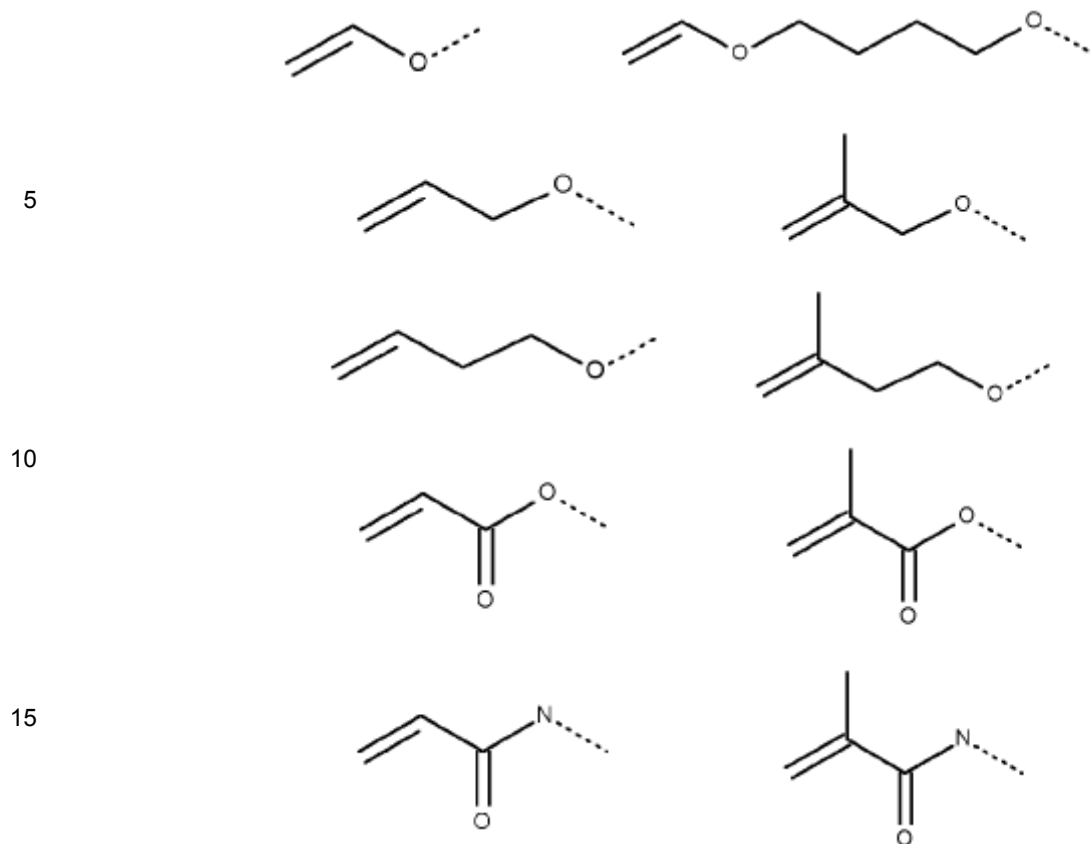
R¹, R³, l, m, Y, V y x tienen los significados proporcionado anteriormente,

25 a condición de que, en ambas unidades estructurales (III) y (IV), Y represente un grupo ausente cuando x = 0.

30 Para el propósito de la presente invención, un "copolímero catiónico" es un copolímero que tiene grupos catiónicos (como cadenas laterales) unidos a una "cadena principal" polimérica o cadena principal. Con el fin de exhibir una repulsión electrostática suficiente, los copolímeros catiónicos de la invención deben poseer también cadenas laterales de polioxialquileno no adsorbentes, es decir, los grupos polioxialquileno de fórmula (V). De esta manera, los copolímeros catiónicos de la presente invención, como los copolímeros de éter de policarboxilato conocidos en la técnica, forman estructuras peine y, de esta manera, pueden denominarse polímeros peine. Obviamente, las unidades estructurales (III) y (IV) pueden disponerse de manera aleatoria, alternada, graduada y/o en bloque dentro de la cadena principal polimérica.

35 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se cree que en el caso de los grupos catiónicos cíclicos incluidos en la definición de R² la estabilidad del sistema de anillo es la responsable de la estabilidad del copolímero catiónico hacia la eliminación de Hoffmann. En el caso de los grupos policatiónicos, se cree que la estabilidad relativa es debida a un efecto estadístico, es decir, que estadísticamente solo pueden eliminarse partes de estos grupos, mientras que otras partes de estos grupos permanecerán unidas a la cadena principal polimérica.

40 En el copolímero catiónico de la invención, los componentes monoméricos correspondientes a las unidades estructurales (III) y (IV) se seleccionan preferentemente de entre vinil éteres, viniloxi alquil C₁₋₆ éteres, en particular viniloxi butil éteres, alil éteres, metalil éteres, 3-butenil éteres, isoprenil éteres, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilamidas, metacrilamidas y sus mezclas. En otras palabras, los monómeros preferentes correspondientes a las unidades estructurales (III) y (IV) incluyen, pero sin limitación, las estructuras parciales siguientes:



20 Los ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilamidas, metacrilamidas y similares pueden estar parcialmente sustituidos por los correspondientes derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como derivados de ácido maleico, a condición de que estos no posean funcionalidades ácidas libres, y los éteres vinílicos y similares pueden estar parcialmente sustituidos por los correspondientes derivados de dieno, a condición de que estos derivados sean copolimerizables por radicales.

25 En el copolímero catiónico de la invención, "o" es preferentemente de 5 a 300, más preferentemente de 10 a 200, y en particular de 20 a 100.

30 En el copolímero catiónico de la invención, las unidades oxialquileo del grupo polioxialquileo de fórmula (V) se seleccionan preferentemente de entre grupos de óxido de etileno y/o grupos de óxido de propileno, que pueden estar dispuestos de manera aleatoria, alternada, gradual y/o en bloque dentro del grupo polioxialquileo. Además, el grupo polioxialquileo de fórmula (V) es preferentemente una mezcla con diferentes valores para "o" dentro de la definición especificada.

35 El copolímero catiónico de la invención comprende preferentemente del 10 al 90% en moles de la unidad estructural catiónica y del 90 al 10% en moles de la unidad estructural macromonómera, más preferentemente del 25 al 75% en moles de la unidad estructural catiónica y del 75 al 25 % en moles de la unidad estructural macromonómera y, en particular, del 40 al 60% en moles de la unidad estructural catiónica y del 60 al 40% en moles de la unidad estructural macromonómera.

Ese copolímero tiene preferentemente un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 500.000, más preferentemente de 2.000 a 150.000 y particularmente de 4.000 a 100.000 g/mol.

40 En segundo lugar, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción del copolímero catiónico de la invención, que se caracteriza por que del 3 al 97% en moles de un monómero catiónico (A)



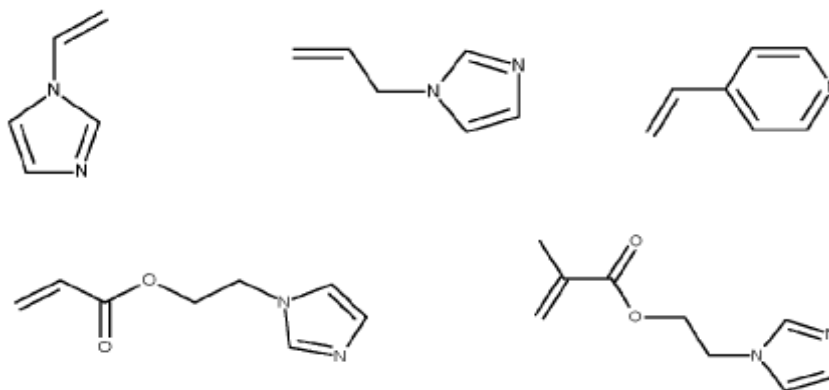
y del 97 al 3% en moles de un macromonómero (B)



están copolimerizados mediante radicales,

en las que R^1 a R^b , l , m , n , o , Y , V , x y X tienen los significados proporcionados anteriormente.

En este procedimiento, el monómero catiónico (A) se selecciona preferentemente de entre N-vinilimidazol cuaternizado, N-alilimidazol cuaternizado, 4-vinilpiridina cuaternizada, 1-[2-(acrililoiloxi)etil]-1H-imidazol cuaternizado, 1-[2-(metacrililoiloxi)etil]-1H-imidazol y mezclas de los mismos. A continuación, se proporciona una representación gráfica de estos monómeros catiónicos preferentes (en forma no cuaternizada):



En tercer lugar, la presente invención proporciona el uso del copolímero catiónico de la invención como un dispersante para sistemas aglutinantes de geopolímeros. En otras palabras, la presente invención proporciona el uso del copolímero catiónico de la invención para dispersar suspensiones acuosas de aglutinantes de geopolímero seleccionados de entre el grupo que comprende aglutinantes hidráulicos, aglutinantes hidráulicos latentes, aglutinantes puzolánicos y/o aglutinantes de silicato de aluminio activados con álcalis, y también mezclas de los mismos.

En este contexto, dichos aglutinantes se seleccionan ventajosamente de entre los siguientes grupos: los aglutinantes hidráulicos a partir de cementos, más particularmente a partir de cemento Portland y cemento de aluminato, y también mezclas de los mismos, los aglutinantes hidráulicos latentes a partir de escorias industriales y/o sintéticas, más particularmente a partir de escoria de alto horno, arena de escoria, arena de escoria molida, escoria de fósforo, electrotérmica, escoria de acero y también las mezclas de las mismas, y los aglutinantes puzolánicos a partir de sílice amorfa, preferentemente sílice precipitada, sílice pirogénica y microsílíce, vidrio

finamente molido, ceniza volante, preferentemente cenizas volantes de lignito y cenizas volantes de carbón mineral, metacaolín, puzolanas naturales, tales como toba, toba volcánica y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas, y también sus mezclas.

5 El cemento Portland contiene aproximadamente el 70% en peso de CaO + MgO, aproximadamente el 20% en peso de SiO₂ y aproximadamente el 10% en peso de Al₂O₃ + Fe₂O₃. El cemento de aluminato ("cemento de alto contenido de alúmina") contiene aproximadamente del 20% al 40% en peso de CaO, hasta aproximadamente el 5% en peso de SiO₂, aproximadamente del 40% al 80% en peso de Al₂O₃ y hasta aproximadamente el 20% en peso de Fe₂O₃. Estos cementos son bien conocidos en la técnica.

10 Las escorias pueden ser ambas escorias industriales, es decir, productos de desecho de procedimientos industriales, tales como escorias reproducidas sintéticamente. Esta última es ventajosa, ya que las escorias industriales no siempre están disponibles en cantidad y calidad consistentes.

Para los propósitos de la presente invención, un aglutinante hidráulico latente es preferentemente un aglutinante en el que la relación molar de (CaO + MgO):SiO₂ está comprendida entre 0,8 y 2,5 y más preferentemente entre 1,0 y 2,0.

15 La escoria de alto horno, un aglutinante hidráulico latente típico, contiene generalmente del 30% al 45% en peso de CaO, aproximadamente del 4% al 17% en peso de MgO, aproximadamente del 30% al 45% en peso de SiO₂ y aproximadamente del 5% al 15% en peso de Al₂O₃, típicamente aproximadamente el 40% en peso de CaO, aproximadamente el 10% en peso de MgO, aproximadamente el 35% en peso de SiO₂ y aproximadamente el 12% en peso de Al₂O₃. Los productos curados generalmente tienen las propiedades de los sistemas curados
20 hidráulicamente.

La "escoria de alto horno" es un producto de desecho del procedimiento de alto horno. La "arena de escoria" es escoria de alto horno granulada, y la "escoria de alto horno granulada molida" es arena de escoria finamente pulverizada. La arena de escoria molida varía, según el origen y la forma de procesamiento, en su tamaño de partícula y su distribución de tamaños de grano, afectando el tamaño de partícula a la reactividad. Como una
25 variable característica para el tamaño de partícula, se emplea la cifra conocida como valor de Blaine, que es típicamente del orden de magnitud de 200 a 1.000, preferentemente entre 300 y 500 m²kg⁻¹. Cuanto más fina es la molienda, mayor es la reactividad.

30 La escoria de fósforo, electrotérmica, es un producto de desecho de la producción de fósforo por medios electrotérmicos. Es menos reactiva que la escoria de alto horno y contiene aproximadamente del 45% al 50% en peso de CaO, aproximadamente del 0,5% al 3% en peso de MgO, aproximadamente del 38% al 43% en peso de SiO₂, aproximadamente del 2% al 5% en peso de Al₂O₃ y aproximadamente del 0,2% al 3% en peso de Fe₂O₃ y también fluoruro y fosfato. La escoria de acero es un producto de desecho de diversos procedimientos de fabricación de acero, con una composición altamente variable (véase Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, London & New York, 2006, pp. 42-51).

35 La sílice amorfa es preferentemente una sílice amorfa según se determina con rayos X, es decir, una sílice que no muestra cristalinidad en un procedimiento de difracción de polvo. La sílice amorfa de la invención tiene ventajosamente un contenido de SiO₂ de al menos el 80% en peso, preferentemente al menos el 90% en peso. La sílice precipitada se obtiene industrialmente mediante procedimientos de precipitación a partir de vidrio soluble. Dependiendo del procedimiento de fabricación, la sílice precipitada se denomina también gel de sílice. La sílice
40 pirogénica se genera haciendo reaccionar clorosilanos, tal como tetracloruro de silicio, en una llama de oxihidrógeno. La sílice pirogénica es un polvo de SiO₂ amorfo con un diámetro de partícula de 5 a 50 nm y un área superficial específica de 50 a 600 m²g⁻¹.

45 La microsílice es un sub-producto de la fabricación de silicio o ferrosilicio y, asimismo, consiste en gran parte de polvo de SiO₂ amorfo. Las partículas tienen diámetros del orden de magnitud de 0,1 µm. El área superficial específica es del orden de magnitud de 15 a 30 m²g⁻¹. Por el contrario, la arena de sílice comercial es cristalina y tiene partículas comparativamente grandes y un área superficial específica comparativamente baja. Según la invención, sirve como un agregado inerte.

50 Las cenizas volantes se forman en operaciones que incluyen la combustión de carbón en centrales eléctricas. La ceniza volante de clase C (ceniza volante de lignito) contiene, según el documento WO 08/012438, aproximadamente el 10% en peso de CaO, mientras que la ceniza volante de clase F (ceniza volante de carbón mineral) contiene menos del 8% en peso, preferentemente menos del 4% en peso y típicamente aproximadamente el 2% en peso de CaO.

El metacaolín se forma en la deshidrogenación de caolín. Aunque el caolín libera agua unida físicamente a entre 100 y 200°C, la deshidroxilación ocurre a entre 500 y 800°C, con el colapso de la estructura reticular y la formación

de metacaolín ($Al_2Si_2O_7$). Por consiguiente, el metacaolín puro contiene aproximadamente el 54% en peso de SiO_2 y aproximadamente el 46% en peso de Al_2O_3 .

5 Una revisión general de aglutinantes puzolánicos adicionales adecuados según la invención se encuentra, por ejemplo, en Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, London & New York, 2006, pp. 51-63. Los ensayos para determinar la actividad de la puzolana pueden realizarse según DIN EN 196 Parte 5.

10 Además, los aglutinantes de silicato de aluminio activados con álcali indicados anteriormente comprenden preferentemente aglutinantes hidráulicos y/o puzolánicos latentes tal como se ha definido anteriormente y también activadores alcalinos, tales como soluciones acuosas de carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos y/o silicatos de metales alcalinos, tales como vidrio soluble.

15 Para los propósitos de la presente invención, los "aglutinantes de silicato de aluminio activados con álcali" son sistemas aglutinantes que comprenden aglutinantes hidráulicos y/o puzolánicos latentes tal como se ha definido anteriormente y también activadores alcalinos tal como se ha definido anteriormente. Por el contrario, los "aglutinantes de silicato de aluminio activables con álcali" significan sistemas aglutinantes del mismo tipo que comprenden los activadores alcalinos en una forma seca. En ambos casos, la cantidad de cemento Portland y/o cemento de aluminato en total debería mantenerse por debajo del 20% en peso, preferentemente por debajo del 10% en peso, con el fin de descartar el curado hidráulico del componente de cemento.

20 El silicato alcalino se selecciona ventajosamente de entre compuestos que tienen la fórmula empírica $m SiO_2 \cdot n M_2O$, donde M significa Li, Na, K y NH_4 , y también mezclas de los mismos, preferentemente para Na y K. La relación molar m:n es ventajosamente de 0,5 a 4,0, preferentemente de 0,6 a 3,0 y más particularmente de 0,7 a 2,5. El silicato de metal alcalino es preferentemente vidrio soluble, más preferentemente un vidrio soluble líquido, y más particularmente un vidrio soluble o de potasio. Sin embargo, pueden hacerse uso también de vidrios solubles de litio o de amonio, y también de mezclas de los vidrios solubles indicados.

25 Preferentemente, no debería excederse la relación m:n especificada anteriormente (denominada también "módulo"), ya que de lo contrario ya no es probable que haya una reacción completa de los componentes. También es posible emplear módulos más bajos, como de aproximadamente 0,2. Los vidrios solubles que tienen módulos más altos deberían ser ajustados antes del uso a los módulos comprendidos en el intervalo según la invención, usando un hidróxido de metal alcalino acuoso adecuado.

30 Los vidrios solubles de potasio en el intervalo de módulos ventajoso se comercializan principalmente como soluciones acuosas, siendo altamente higroscópicos; Los vidrios solubles de sodio en el intervalo de módulos ventajoso están disponibles comercialmente también como sólidos. Los contenidos de sólidos de las soluciones acuosas de vidrio soluble son generalmente del 20% en peso al 60% en peso, preferentemente del 30% al 50% en peso.

35 Los vidrios solubles pueden prepararse industrialmente fundiendo arena de sílice con los carbonatos de metal alcalino correspondientes. De manera alternativa, pueden obtenerse también sin dificultad a partir de mezclas de sílices reactivas con los hidróxidos de metales alcalinos acuosos correspondientes. Según la invención, por lo tanto, es posible reemplazar al menos parte del silicato de metal alcalino por una mezcla de una sílice reactiva y el hidróxido de metal alcalino correspondiente.

40 El copolímero catiónico de la invención puede usarse como un dispersante para formulaciones de materiales de construcción y/o en productos de materiales de construcción tales como hormigón en obra, piezas de hormigón pre-moldeado, artículos de hormigón, piedras de hormigón moldeado y también hormigón "in situ", hormigón proyectado, hormigón pre-mezclado, adhesivos de construcción y adhesivos para sistemas compuestos de aislamiento térmico, sistemas de reparación de hormigón, lodos de sellado de un componente y de dos componentes, pavimentos o soleras, compuestos de relleno y de nivelación, adhesivos de azulejo, enlucidos, adhesivos y selladores, sistemas de revestimiento, más particularmente para túneles, canales de aguas residuales, líneas de protección contra salpicaduras y de condensación, morteros secos, morteros de rejuntado, morteros de drenaje y/o morteros de reparación.

50 Además, el copolímero catiónico de la invención debería añadirse ventajosamente en el intervalo del 0,01% al 10,0%, preferentemente del 0,1% al 5,0% y en particular del 0,5% al 2% en peso, basado en la suma de los ligantes inorgánicos. (No se incluyen en este cálculo, por ejemplo, los rellenos y los agregados, tales como arenas y gravas, y también agua y otras posibles adiciones).

Finalmente, el copolímero catiónico de la invención puede usarse junto con otros auxiliares que son conocidos por sí mismos en la técnica, seleccionados de entre el grupo que comprende glicoles, polialcoholes, alcoholes de

amina, ácidos orgánicos, aminoácidos, azúcares, melazas, sales orgánicas e inorgánicas, éteres de policarboxilato, naftalenosulfonato, productos de policondensación de melamina/formaldehído, lignosulfonato y también mezclas de los mismos.

5 Una realización particularmente preferente de la presente invención es el uso del copolímero catiónico de la invención junto con un anión polivalente. Sorprendentemente, se descubrió que la adición de un anión polivalente no solo mejora el efecto del copolímero catiónico de la invención en la dispersión de los sistemas aglutinantes de geopolímero, sino que también potencia el efecto de los polímeros catiónicos de diferentes tipos, incluyendo, por ejemplo, homopolímeros sin la unidad estructural macromonomera de fórmula (IV) (es decir, el 0% en moles). Este descubrimiento no solo se refiere a la selección del anión X tal como se ha definido anteriormente, sino que se refiere también al hecho de que puede añadirse una fuente adicional de un anión polivalente. Esta fuente puede ser la sal del anión polivalente con un catión monovalente, divalente y/o trivalente. Este catión puede seleccionarse de entre metales alcalinos, tales como litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos, tales como magnesio y calcio, metales térreos, tales como aluminio y/o metales de transición tales como zinc, hierro, molibdeno y tungsteno. Los cationes orgánicos son también adecuados.

10 El anión polivalente puede añadirse también en forma de un ácido, tal como ácido fosfórico, o en forma de una sal (ácida), tal como un hidrogenofosfato o dihidrogenofosfato o hidrogenosulfato. La sal debería ser soluble en agua. Se ha encontrado que una adición de 50 a 200 mM de fosfato es muy efectiva en este sentido. Dicha adición es muy efectiva en el intervalo de pH de 11 a 14, y funciona bien en sistemas en los que el activador es vidrio soluble alcalino, carbonato alcalino y/o hidróxido alcalino.

15 El anión polivalente se selecciona preferentemente de entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato, un polifosfato y/o un fosfonato.

20 Sin embargo, el anión polivalente puede seleccionarse también de entre aniones complejos tales como $[M(CN)_x]^{n-}$, $[M(SCN)_x]^{n-}$ y/o $[MF_x]^{n-}$, en los que M es Fe, W, y/o Mo, y $[Mo_2(Cl)_8]^{4-}$, así como de homo- y heteropolioxometalatos (por ejemplo, aniones Keggin- $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ o Dawson- $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, en los que M es Mo y/o W, y X es S, P, Si, etc.). Además, el anión polivalente puede seleccionarse también de entre fosfonatos cargados de manera múltiple, tales como 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP), amino-tris(metilenfosfonato) (ATMP), etilendiamina-tetra(metilenfosfonato) (EDTMP), dietilentriamino-penta(metilenfosfonato) (DTPMP), hexametildiamina-tetra(metilenfosfonato) (HDTMP), hidroxietil-amino-di(metilenfosfonato) (HEMPA) y similares.

25 La presente invención se explica a continuación más detalladamente por medio de los ejemplos no limitativos siguientes.

Ejemplos

Ejemplo 1:

30 Se disolvió cloruro de 1-alil-3-metilimidazol-3-ilo (4,51 partes) en agua (5 partes) y se burbujeó gas nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos. A continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (0,99%, 3,03 partes), y la mezcla obtenida se calentó a 90°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. A esta mezcla, se añadieron una solución acuosa de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio 950 g/mol, 57,43%, 23,49 partes) y una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 diclorhidrato de (2,2'-azobis (2-metil-propionamida), 1,19%, 10,12 partes), gota a gota, durante 30 minutos simultáneamente a través de dos bombas de jeringa, seguido de agitación de la mezcla de reacción a 90°C durante 3 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 5,9 kDa y el índice (PDI) de polidispersidad fue de 1,87 (GPC catiónica, columna Shodex OHPak SB 804HQ y 802,5HQ, (gel PHM, 8 x 300 mm), eluyente 0,05 M formiato de amonio/metanol: 80/20 (% en vol), pH ~6,5, detección de RI).

Ejemplo 2:

45 El 2-[2-dimetilaminoetil(metil)amino]etil 2-metilprop-2-enoato se cuaternizó doblemente con éster metílico de ácido p-toluenosulfónico en THF según el procedimiento estándar. El bis-p-toluenosulfonato obtenido (35,21 partes) se disolvió en agua (40 partes) y se añadió metacrilato de éter metílico de polietilenglicol fundido (peso molecular promedio de 950 g/mol, 19,00 partes). Se burbujeó nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos, a continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (4,76%, 1,05 partes) y la mezcla obtenida se calentó a 90°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (1,57%, 10,16 partes), gota a gota, a través de una bomba de jeringa a la mezcla de monómeros durante 30 minutos, seguido de agitación a 90°C durante 2 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 159,1 kDa, PDI = 2,26 (GPC catiónica).

Ejemplo 3:

Se disolvió bis-p-toluenosulfonato de dimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]-[2-(trimetilamonio)etil]amonio (42,25 partes) en agua (40 partes), y se añadió metacrilato de éter metílico de polietilenglicol fundido (peso molecular promedio 950 g/mol, 11,40 partes). Se burbujeó nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos, a continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (6,54%, 1,07 partes) y la mezcla obtenida se calentó a 90°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (2,25%, 10,23 partes), gota a gota, a través de una bomba de jeringa a la mezcla de monómeros durante 30 minutos, seguido de la adición de agua (15 partes) y agitación a 90°C durante 2 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 50,6 kDa, PDI = 1,78 (GPC catiónica).

Ejemplo 4:

Se disolvió metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio de 950 g/mol, 19,00 partes) en agua (40 partes) y se burbujeó gas nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos. A continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (4,76%, 1,05 partes) y la mezcla obtenida se calentó a 90°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. A esta mezcla, se añadieron una solución acuosa de bis-p-toluenosulfonato de dimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]-[2-(trimetilamonio)etil]amonio (63,8%, 55,21 partes) y una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (1,57%, 10,16 partes), gota a gota, durante 30 minutos simultáneamente a través de dos bombas de jeringa, seguido de agitación de la mezcla de reacción a 90°C durante 1,5 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 32,4 kDa, PDI = 2,33 (GPC catiónica).

Ejemplo 5 (referencia):

Se disolvió bis-p-toluenosulfonato de dimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]-[2-(trimetilamonio)etil]amonio (20,54 partes) en agua (40 partes) y se burbujeó gas nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos. A continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (4,76%, 1,05 partes) y la mezcla obtenida se calentó a 90°C con un condensador de reflujo bajo un flujo continuo de nitrógeno. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (1,86%, 10,19 partes), gota a gota, durante 30 minutos a través de una bomba de jeringa, seguido de agitación de la mezcla de reacción a 90°C durante 2 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del homopolímero fue de 11,2 kDa, PDI = 1,62 (GPC catiónica).

Ejemplo 6 (referencia):

Se disolvió bis-metosulfato de dimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]-[2-(trimetilamonio)etil]amonio (80%, contenía el 85% de bis-metosulfato y el 15% de la sal de mono-metosulfato análoga, 27,98 partes) en agua (27,98 partes) y se burbujeó gas nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos. A continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (10,71%, 1,12 partes) y la mezcla resultante se calentó a 90°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (1,38%, 10,14 partes), gota a gota, durante 30 minutos a través de una bomba de jeringa, seguido de agitación de la mezcla de reacción a 90°C durante 2 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del homopolímero fue de 8,3 kDa, PDI = 1,95 (GPC catiónica).

Ejemplo 7:

El 2-metilprop-2-enoato de 2-(2-dimetilaminoetiloxi)etilo se cuaternizó con éster metílico de ácido p-toluenosulfónico en THF según el procedimiento estándar. El p-toluenosulfonato obtenido (60,45 partes) se disolvió en agua (50 partes) y se añadió metacrilato de éter metílico de polietilenglicol fundido (peso molecular promedio 950 g/mol, 24,70 partes). Se burbujeó nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos, a continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (10,71%, 1,12 partes) y la mezcla obtenida se calentó a 90°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (4,03%, 10,42 partes), gota a gota, a través de una bomba de jeringa a la mezcla de monómeros durante 30 minutos, seguido de agitación a 90°C durante una hora adicional. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 203,0 kDa, PDI = 2,37 (GPC catiónica).

Ejemplo 8 (referencia):

Se disolvió p-toluenosulfonato de trimetil-[2-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etoxi]etil]amonio (39,91 partes) en agua (40 partes) y se burbujeó gas nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos. A

5 continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (13,79%, 1,16 partes) y la mezcla resultante se calentó a 90°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (5,30%, 10,56 partes), gota a gota, durante 30 minutos a través de una bomba de jeringa, seguido de agitación de la mezcla de reacción a 90°C durante 2 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del homopolímero fue de 32,7 kDa, PDI = 2,03 (GPC catiónica).

Ejemplo 9:

10 Se mezclaron bis-metosulfato de dimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]-[2-(trimetilamonio)etil]amonio (80%, contenía el 85% de bis-metosulfato y el 15% de la sal de mono-metosulfato análoga, 91,77 partes), metacrilato de éter metílico de polietilenglicol fundido (peso molecular promedio de 950 g/mol, 47,50 partes) y agua (130 partes) y se burbujeó nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos. A continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (18,70%, 1,23 partes) y la mezcla resultante se calentó a 90°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (5,75%, 10,61 partes), gota a gota, a través de una bomba de jeringa a la mezcla de monómeros durante 30 minutos, seguido de agitación a 90°C durante 4 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 42,9 kDa, PDI = 2,30 (GPC catiónica).

Ejemplo 10:

20 Se mezclaron bis-metosulfato de dimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]-[2-(trimetilamonio)etil]amonio (80%, contenía el 85% de bis-metosulfato y el 15% de la sal de mono-metosulfato análoga, 87,85 partes), metacrilato de éter metílico de polietilenglicol fundido (peso molecular promedio 950 g/mol, 23,75 partes) y agua (130 partes) y se burbujeó nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos. A continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (10,71%, 1,12 partes) y la mezcla resultante se calentó a 90°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (3,01%, 10,31 partes), gota a gota, a través de una bomba de jeringa a la mezcla de monómeros durante 30 minutos, seguido de agitación a 90°C durante 60 minutos adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 36,1 kDa, PDI = 2,16 (GPC catiónica).

Ejemplo 11:

30 Se mezclaron bis-p-toluenosulfonato de dimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]-[2-(trimetilamonio)etil]amonio (17,60 partes), metacrilato de éter metílico de polietilenglicol fundido (peso molecular promedio de 950 g/mol, 28,50 partes), cloruro de trimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]amonio (8,31 partes) y agua (45 partes) y se burbujeó nitrógeno a través de la solución resultante bajo agitación durante 10 minutos. A continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (4,76%, 1,05 partes) y la mezcla resultante se calentó a 80°C con reflujo bajo flujo continuo de nitrógeno. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (1,57%, 10,16 partes), gota a gota, a través de una bomba de jeringa a la mezcla de monómeros durante 30 minutos, seguido de agitación a 80°C durante 3 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del terpolímero fue de 139,2 kDa, PDI = 3,14 (GPC catiónica).

40 Ejemplo 12:

Se mezclaron bis-p-toluenosulfonato de dimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]-[2-(trimetilamonio)etil]amonio (11,74 partes), metacrilato de éter metílico de polietilenglicol fundido (peso molecular promedio de 950 g/mol), 19,00 partes), cloruro de trimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]amonio (16,62 partes) y agua (45 partes) y se burbujeó nitrógeno a través de la solución resultante con agitación durante 10 minutos. A continuación, se añadió una solución de mercaptoetanol en agua (13,79%, 1,16 partes) y la mezcla obtenida se calentó a 80°C con condensador de reflujo bajo flujo de nitrógeno continuo. Se añadió una solución acuosa del iniciador de radicales WAKO V-50 (5,12%, 10,54 partes), gota a gota, a través de una bomba de jeringa a la mezcla de monómeros durante 60 minutos, seguido de agitación a 80°C durante 3 horas adicionales. La solución polimérica incolora, viscosa, resultante se enfrió a temperatura ambiente. El peso (Mw) molecular promedio del terpolímero fue de 87,9 kDa, PDI = 2,89 (GPC catiónica).

Ejemplo 13 (referencia):

En un matraz de reacción equipado con un agitador, refrigeración externa y un dispositivo de dosificación, se introdujo una mezcla de 93,6 g de cloruro de trimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]amonio ("MADAME-Q") y 65 g de agua, y se añadieron 2,34 g de peróxido de hidrógeno (30%), 26 mg de sulfato de hierro (II) y 1,26 g de

mercaptoetanol. El valor del pH se ajustó a 5,0 con ácido sulfúrico. El matraz se enfrió a 15°C durante toda la reacción. Se añadió una solución de 1,5 g de rongalita en 48,5 g de agua a la mezcla de reacción durante 60 minutos (después de lo cual se terminó la polimerización). El peso (Mw) molecular promedio del homopolímero fue de 20,6 kDa, PDI = 2,9.

5 **Ejemplo 14 (referencia):**

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, un condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 20 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. Se disolvieron 29,9 g de cloruro de trimetil-[2-(2-metilprop-2-enoiloxi)etil]amonio ("MADAME-Q") y 14,49 g de 2-metilprop-2-enoato de 2-hidroxietilo (HEMA) en 15 g de agua, acidificado con ácido sulfúrico a pH 3, y posteriormente la solución se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 165 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 (2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]diclorhidrato) en 15 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera sincrónica al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 129 kDa PDI = 1,8.

Ejemplo 15 (referencia):

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, un condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 20 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. Se disolvieron 29,9 g de MADAME-Q y 14,49 g de HEMA en 15 g de agua y se añadieron 1,5 g de mercaptoetanol. La solución se acidificó con ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 165 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 15 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera sincrónica al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 12,6 kDa, PDI = 3,5.

Ejemplo 16 (referencia):

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 20 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. Se disolvieron 29,9 g de MADAME-Q y 14,49 g de HEMA en 15 g de agua y se añadieron 1,0 g de mercaptoetanol. La solución se acidificó con ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 165 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 15 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera sincrónica al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 15 kDa, PDI = 3,2.

Ejemplo 17 (referencia):

En un matraz de reacción equipado con un agitador, refrigeración externa y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 98,7 g de MADAME-Q y 50 g de agua, y se añadieron 1,0 g de peróxido de hidrógeno (30%) y 20 mg de sulfato de hierro (II). El valor de pH se ajustó a 5,0 con ácido sulfúrico. El dispositivo 1 de dosificación se llenó con una solución de 16,2 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio de 300 g/mol), 31 g de agua y 1,16 g de ácido 3-mercaptopropiónico. El dispositivo 2 de dosificación se llenó con una solución de 1,5 g de rongalita en 48,5 g de agua. El matraz se enfrió a 15°C durante toda la reacción. El contenido del dispositivo 1 de dosificación se añadió a la mezcla de reacción, que se enfrió a 15°C, durante 30 minutos, y el contenido del dispositivo 2 de dosificación se añadió posteriormente durante 60 minutos. Después del final de la adición de la solución de rongalita, se terminó la polimerización. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 31 kDa, PDI = 1,8.

Ejemplo 18 (referencia):

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 30 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. 77,9 g de una solución acuosa al 75% de MADAME-Q más 12,8 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio de 300 g/mol) se diluyeron con 63,3 g de agua más 0,75 g de mercaptoetanol. La solución se acidificó con ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 250 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 22,5 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de

ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera síncrona al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 18 kDa, PDI = 1,65.

Ejemplo 19 (referencia):

5 En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 20 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. 51,9 g de una solución acuosa al 75% de MADAME-Q más 13,5 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio de 475 g/mol) se diluyeron con 52 g de agua más 0,5 g de mercaptoetanol. La solución se acidificó con
10 ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 165 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 15 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera síncrona al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 20 kDa, PDI = 1,65.

15 **Ejemplo 20 (referencia):**

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 20 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. 45,9 g de una solución acuosa al 75% de MADAME-Q más 23,8 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio de 475 g/mol) se diluyeron con 68 g de agua más 0,5 g de mercaptoetanol. La solución se acidificó con
20 ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 165 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 15 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera síncrona al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 19,6 kDa, PDI = 1,82.

Ejemplo 21 (referencia):

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 20 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. 51,9 g de una solución acuosa al 75% de MADAME-Q más 31,2 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio de 1.100 g/mol) se diluyeron con 85 g de agua más 1,5 g de mercaptoetanol. La solución se acidificó con
30 ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 165 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 15 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera síncrona al matraz de reacción durante 3 horas.
35 Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 11 kDa, PDI = 1,67.

Ejemplo 22 (referencia):

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 20 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. 51,9 g de una solución acuosa al 75% de MADAME-Q más 31,2 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio de 1.100 g/mol) se diluyeron con 85 g de agua más 0,5 g de mercaptoetanol. La solución se acidificó con
40 ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 165 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 15 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera síncrona al matraz de reacción durante 3 horas.
45 Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 24 kDa, PDI = 1,79.

Ejemplo 23 (referencia):

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 32 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. 60,3 g de una solución acuosa al 75% de MADAME-Q más 125,4 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio 950 g/mol) se diluyeron con 269 g de agua más 0,81 g de mercaptoetanol. La solución se acidificó con
50 ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 267 mg del

iniciador de radicales WAKO VA-044 en 24 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera síncrona al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 25,9 kDa, PDI = 1,9.

5 **Ejemplo 24:**

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y tres dispositivos de dosificación, se introdujeron 10 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. Se disolvieron 19 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio 950 g/mol) y 0,41 g de mercaptoetanol en 19 g de agua. La solución se acidificó con ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación. 22,4 g de N-vinilimidazol que se cuaternizó con tosilato de metilo ("VI-Q") se disolvieron en 22,4 g de agua. La solución se acidificó con ácido sulfúrico a pH 3, posteriormente se desgasificó con nitrógeno y se llenó en el segundo dispositivo de dosificación. El tercer dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 670 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 11,2 g de agua. El matraz de reacción se calentó a 90°C, y el contenido de los tres dispositivos de dosificación se añadió durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 5,5 kDa, PDI = 1,77.

Ejemplo 25:

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 14 g de VI-Q disueltos en 14 g de agua. La solución se acidificó con ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. El primer dispositivo de dosificación se llenó con 47,5 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio 950 g/mol) y 0,31 g de mercaptoetanol, disueltos en 47,5 g de agua. El segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 615 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 11,2 g de agua. El matraz de reacción se calentó a 90°C, y los contenidos de los dos dispositivos de dosificación se añadieron durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 11 kDa, PDI = 2,61.

Ejemplo 26:

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 36 g de VI-Q disueltos en 36 g de agua. La solución se acidificó con ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. El primer dispositivo de dosificación se llenó con 20,3 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio 950 g/mol) y 0,28 g de mercaptoetanol, disueltos en 20,3 g de agua. El segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 560 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 11,2 g de agua. El matraz de reacción se calentó a 90°C, y los contenidos de los dos dispositivos de dosificación se añadieron durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 8,6 kDa, PDI = 2,3.

Ejemplo 27:

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y un dispositivo de dosificación, se introdujeron 28 g de VI-Q y 95 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio de 950 g/mol) disuelto en 125 g de agua. La solución se cargó con 0,61 g de mercaptoetanol, se acidificó con ácido sulfúrico a pH 3 y posteriormente se desgasificó con nitrógeno. El dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 1,2 g del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 22,5 g de agua. El matraz de reacción se calentó a 90°C, y el contenido del dispositivo de dosificación se añadió durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 18 kDa, PDI = 3,81.

Ejemplo 28:

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 28,5 g de agua y 28,5 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio 950 g/mol) y se desgasificó con nitrógeno. Se añadió mercaptoetanol (0,3 g) y la mezcla de reacción se ajustó a pH 3 con ácido sulfúrico. Se disolvieron 33,6 g de VI-Q en 33,6 g de agua, se desgasificaron con nitrógeno y se introdujeron en el primer dispositivo de dosificación. El segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 460 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 11,2 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera síncrona

al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 9 kDa, PDI = 2,4.

Ejemplo 29:

5 En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 22,4 g de agua y 22,4 g de VI-Q y se desgasificó con nitrógeno. El valor de pH se ajustó posteriormente a 3 con ácido sulfúrico. 19 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio 950 g/mol) y 0,41 g de mercaptoetanol se disolvieron en 19 g de agua, se ajustó a pH 3 con ácido sulfúrico, se desgasificó con nitrógeno y se cargó en el primer dispositivo de dosificación. El segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 693 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 11,2 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera sincrónica al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 5,6 kDa, PDI = 2,2.

Ejemplo 30:

15 En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 38 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio 950 g/mol), se disolvieron en 38 g de agua y se desgasificó con nitrógeno. Se añadió mercaptoetanol (0,37 g) y la mezcla de reacción se ajustó a pH 3 con ácido sulfúrico. 33,2 g de una solución acuosa al 75% de MADAME-Q más 3,76 g de VI-Q se disolvieron en 54 g de agua, se ajustó a pH 3 con ácido sulfúrico y se desgasificó con nitrógeno. La solución de monómeros se introdujo en el primer dispositivo de dosificación, y el segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 750 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 15 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera sincrónica al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 14,7 kDa, PDI = 1,9.

Ejemplo 31:

25 En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se introdujeron 28 g de VI-Q disueltos en 28 g de agua. El valor de pH se ajustó a 3 con ácido sulfúrico, y posteriormente la solución se desgasificó con nitrógeno. 95 g de metacrilato de éter metílico de polietilenglicol (peso molecular promedio 950 g/mol) y 0,62 g de mercaptoetanol se disolvieron en 95 g de agua, se ajustó con ácido sulfúrico a pH 3, se desgasificaron con nitrógeno y se cargaron en el primer dispositivo de dosificación. El segundo dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 1,23 g del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 22,5 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. Los contenidos de ambos dispositivos de dosificación se añadieron de manera sincrónica al matraz de reacción durante 5 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del polímero fue de 9,5 kDa, PDI = 2,3.

35 **Ejemplo 32 (referencia):**

En un matraz de reacción equipado con un agitador, calentamiento externo, condensador de reflujo y un dispositivo de dosificación, se introdujeron 84,1 g de VI-Q disuelto en 84,1 g de agua. El valor de pH se ajustó a 3 con ácido sulfúrico, y posteriormente la solución se desgasificó con nitrógeno. El dispositivo de dosificación se llenó con una solución de 420 mg del iniciador de radicales WAKO VA-044 en 34 g de agua. El matraz se calentó a 90°C. El contenido del dispositivo de dosificación se añadió al matraz de reacción durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar durante una hora adicional a 90°C. El peso (Mw) molecular promedio del homopolímero 4,6 kDa, PDI = 1,75.

Ensayos de aplicación:

45 En los siguientes ensayos, se ensayó la licuefacción de mortero (dispersión) de los sistemas aglutinantes de geopolímeros con los copolímeros catiónicos de la invención. Los morteros de silicato de aluminio se produjeron usando un mezclador de mortero según DIN EN 196-1. Todos los ingredientes se mezclaron según la norma DIN EN 196-1, que espera que la arena de cuarzo se añada por adelantado a la mezcladora en vez de añadirla al final del procedimiento de mezclado. La dispersión del mortero se midió por medio de un cono Haegermann después de golpear 15 veces sobre una mesa extendida (DIN EN 1015-3). El sistema aglutinante contenía los ingredientes de escoria de alto horno, cenizas volantes tipo F y humo de sílice (cantidades proporcionada en% en peso).

50

ES 2 676 699 T3

| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | K ₂ O | Resto |
|----------------|------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------|------------------|-------|
| Escoria | 42,8 | 34,7 | 11,1 | 5,3 | 0,7 | 1,2 | 0,6 | 3,3 |
| Ceniza volante | 3,1 | 53,4 | 26,8 | 2,0 | 5,7 | 1,1 | 4,5 | 3,4 |
| Humo de sílice | 0,2 | 98,1 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,8 | 0,7 |

Todos los copolímeros catiónicos ensayados se formularon con 4% en peso de antiespumante DF93, con relación al polímero. La dosificación de polímero fue del 1% en peso, con relación al aglutinante de geopolímero.

Ejemplo 33:

- 5 Se preparó el siguiente sistema de aglutinante de geopolímero:

| | |
|-------------------------|-------|
| Humo de sílice | 150 g |
| Cenizas volantes tipo F | 150 g |
| Arena de cuarzo | 700 g |
| KOH | 13 g |
| Copolímero catiónico | 3 g |

La relación agua/(humo de sílice + ceniza volante) fue de 0,83. Los valores de dispersión se proporcionan en la Tabla 2. Las dispersiones después de 6 minutos y 30 minutos se proporcionan en cm. Los números de muestra se refieren a los experimentos correspondientes indicados anteriormente.

Tabla 2

| Muestra | w/o | E23* | E2 |
|-----------------------|------|------|------|
| Dispersión 6 minutos | 15,8 | 16,8 | 21,5 |
| Dispersión 30 minutos | 16 | 17,5 | 23,3 |
| *) comparativo | | | |

10 **Ejemplo 34:**

Se preparó el siguiente sistema de aglutinante de geopolímero:

| | |
|----------------------|-------|
| Escoria | 300 g |
| Arena de cuarzo | 700 g |
| KOH | 32 g |
| Copolímero catiónico | 3 g |

La relación agua/escoria fue de 0,60. Los valores de dispersión se proporcionan en la Tabla 3. Las dispersiones después de 6 minutos y 30 minutos se proporcionan en cm. Los números de muestra se refieren a los experimentos correspondientes indicados anteriormente.

15

Tabla 3

| Muestra | w/o | E23* | E25 | E29 | E31 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| Dispersión 6 minutos | 19,6 | 19 | 21,9 | 21,1 | 20,6 |
| Dispersión 30 minutos | 17,6 | 18,9 | 19,4 | 20,5 | 19,7 |

*) comparativo

Ejemplo 35:

Se preparó el siguiente sistema de aglutinante de geopolímero:

| | |
|---------------------------------|-------|
| Escoria | 300 g |
| Arena de cuarzo | 700 g |
| Na ₂ CO ₃ | 6 g |
| Copolímero catiónico | 3 g |

La relación agua/escoria fue de 0,583. Los valores de dispersión se proporcionan en la Tabla 4 a continuación (dos partes). Las dispersiones después de 6 minutos y 30 minutos se proporcionan en cm. Los números de muestra se refieren a los experimentos correspondientes indicados anteriormente.

Tabla 4 (Parte I)

| Muestra | w/o | E21* | E22* | E23* | E25 | E26 | E28 | E29 | E31 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Dispersión 6 minutos | 16,6 | 19,8 | 19,5 | 17,2 | 22,8 | 20,7 | 20,4 | 21,4 | 21,9 |
| Dispersión 30 minutos | 16,3 | 19,3 | 19 | 17,1 | 22,3 | 20,6 | 19,9 | 21 | 20,7 |
| *) comparativo | | | | | | | | | |

Tabla 4 (Parte II)

| Muestra | E2 | E3 | E4 | E9 | E10 | E11 | E12 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Dispersión 6 minutos | 24,2 | 21,6 | 22,2 | 25,4 | 24,5 | 23,4 | 21,7 |
| Dispersión 30 minutos | 22,8 | 21 | 22,1 | 23,5 | 23,9 | 22,1 | 19,9 |

10 **Ejemplo 36:**

Se preparó el siguiente sistema de aglutinante de geopolímero:

| | |
|----------------------------------|-------|
| Escoria | 300 g |
| Arena de cuarzo | 700 g |
| Na ₂ SiO ₃ | 6 g |
| Copolímero catiónico | 3 g |

La relación agua/escoria fue de 0,583. Los valores de dispersión se dan en la Tabla 5 a continuación (dos partes). Las extensiones después de 6 minutos y 30 minutos se dan en cm. Los números de muestra se refieren a los Experimentos correspondientes anteriormente.

Tabla 5 (Parte I)

| Muestra | w/o | E21* | E22* | E23* | E25 | E26 | E28 | E29 | E30 | E31 |
|-----------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Dispersión 6 minutos | 17 | 18,1 | 18,4 | 17,9 | 18,8 | 21,2 | 18,9 | 19,3 | 18,8 | 18,9 |
| Dispersión 30 minutos | 16 | 16,9 | 16,7 | 16,5 | 17,5 | 18,4 | 17,8 | 18 | 17,4 | 17,6 |

*) comparativo

Tabla 5 (Parte II)

| Muestra | E1 | E2 | E3 | E4 | E7 | E9 | E10 | E11 | E12 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Dispersión 6 minutos | 29 | 25,5 | 23,9 | 21,1 | 19,8 | 25,7 | 26,8 | 22,5 | 24,7 |
| Dispersión 30 minutos | 17,2 | 23,2 | 22,2 | 19,1 | 18,6 | 22,6 | 23 | 19,9 | 21,2 |

Estos ensayos de aplicación muestran claramente la superioridad de los copolímeros catiónicos de la invención.

5 **Ejemplo 37:**

Se preparó el siguiente sistema de aglutinante de geopolímero:

| | |
|----------------------------------|-------|
| Humo de sílice | 150 g |
| Cenizas volantes tipo F | 150 g |
| Arena de cuarzo | 700 g |
| Na ₂ SiO ₃ | 24 g |
| Copolímero catiónico | 3 g |

La relación agua/(humo de sílice + ceniza volante) fue de 0,83. Los valores de dispersión se proporcionan en la Tabla 2. Las dispersiones después de 6 minutos y 30 minutos se proporcionan en cm. Los números de muestra se refieren a los experimentos correspondientes indicados anteriormente.

- 10 Se añadieron diferentes cantidades de aniones polivalentes como ácidos o sales para mejorar el efecto del polímero catiónico. La Tabla 6 presenta el efecto del fosfato de sodio dibásico como sal de fosfato añadida. La Tabla 7 presenta el efecto de dietilentriamina-penta (metilfosfonato) (DTPMP) añadido como ácido. Finalmente, la Tabla 8 presenta el efecto de amino-tris (metilfosfonato) (ATMP) añadido como ácido.

Tabla 6

| Muestra | w/o | E32 | w/o | E32 | w/o | E32 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| Sal añadida [g] | 0 | 0 | 3,5 | 3,5 | 7,0 | 7,0 |
| Dispersión 6 minutos | 17,8 | 21,5 | 18 | 23,5 | 18,2 | 25,3 |
| Dispersión 30 minutos | 17,9 | 23,3 | 17,6 | 26,3 | 18,0 | 28,9 |

15

Tabla 7

| Muestra | w/o | E32 | w/o | E32 | w/o | E32 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| Sal añadida [g] | 0 | 0 | 2,8 | 2,8 | 5,6 | 5,6 |
| Dispersión 6 minutos | 17,8 | 21,5 | 18,7 | 20,9 | 19,0 | 22,8 |
| Dispersión 30 minutos | 17,9 | 23,3 | 17,8 | 27,4 | 17,2 | >30 |

Tabla 8

| Muestra | w/o | E32 | w/o | E32 | w/o | E32 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| Sal añadida [g] | 0 | 0 | 1,2 | 1,2 | 2,5 | 2,5 |
| Dispersión 6 minutos | 17,8 | 21,5 | 19,3 | 22,1 | 19,2 | 25,3 |

ES 2 676 699 T3

| | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|-----|
| Dispersión 30 minutos | 17,9 | 23,3 | 18,3 | 27,0 | 18,1 | >30 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|-----|

Estos ensayos de aplicación muestran claramente que los aniones polivalentes mejoran el efecto dispersante de los polímeros catiónicos, mientras que tienen solo un pequeño efecto cuando no hay presente ningún polímero catiónico. Esto demuestra un efecto sinérgico de los aniones polivalentes junto con los polímeros catiónicos. Además, el efecto dispersante de algunas combinaciones incluso aumenta con el tiempo.

5

REIVINDICACIONES

1. Uso de un copolímero catiónico como un dispersante para sistemas aglutinantes de geopolímero, en el que el copolímero catiónico comprende

a) del 3 al 97% en moles de una unidad estructural catiónica de fórmula (III)

5



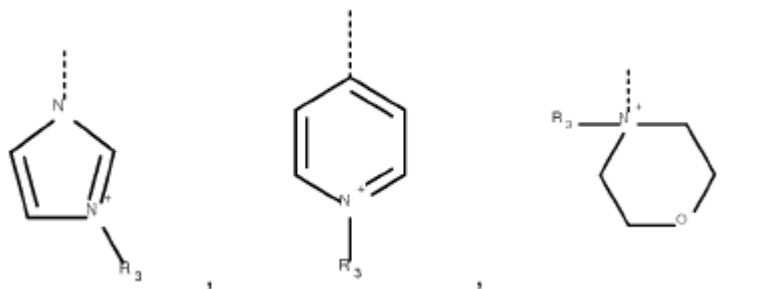
10

en la que

R¹, en cada aparición, es igual o diferente y representa hidrógeno y/o metilo,

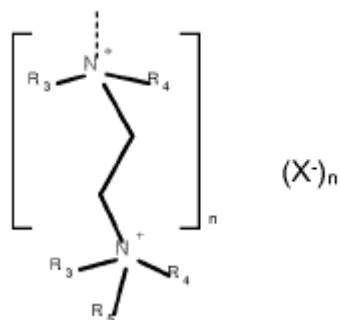
R², en cada aparición, es igual o diferente y se selecciona de entre el grupo que consiste en:

15



20

y/o



25

en las que

30

R³, R⁴ y R⁵, en cada aparición, son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y/o un resto de polietilenglicol (PEG)

l, en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 2,

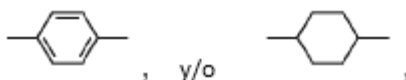
35

m, en cada aparición, es igual o diferente y representa 0 o 1,

n, en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 10,

Y, en cada aparición, es igual o diferente y representa un grupo ausente, oxígeno, NH y/o NR³,

V, en cada aparición, es igual o diferente y representa $-(CH_2)_x-$,

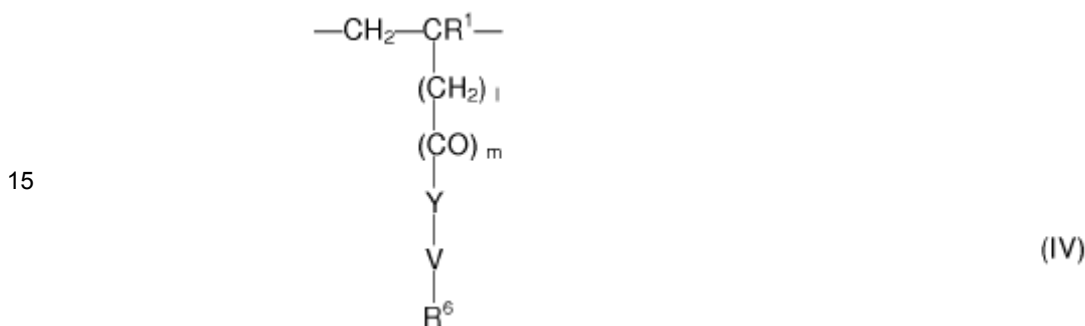


5 en las que

x, en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 6, y

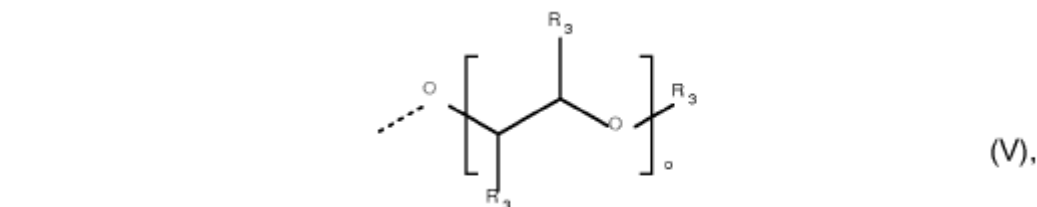
10 X, en cada aparición, es igual o diferente y representa un átomo halógeno, un sulfato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de (alc) arilo C_{6-14} y/o un equivalente monovalente de un anión polivalente, que se selecciona de entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato y/o un polifosfato;

b) del 97 al 3% en moles de una unidad estructural macromonomera de fórmula (IV)



en la que

20 R^6 , en cada aparición, es igual o diferente y representa un grupo polioxialquileno de la siguiente fórmula (V)



en la que

o, en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 300, y

R^1 , R^3 , l, m, Y, V y x tienen los significados proporcionados anteriormente,

30 a condición de que, en ambas unidades estructurales (III) y (IV), Y represente un grupo ausente cuando x es = 0.

2. Uso de la reivindicación 1, en el que los componentes monoméricos del copolímero correspondientes a las unidades estructurales (III) y (IV) se seleccionan de entre vinil éteres, viniloxi alquil C_{1-6} éteres, en particular viniloxi butil éteres, alil éteres, metalil éteres, 3-butenil éteres, isoprenil éteres, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilamidas, metacrilamidas y sus mezclas.

35 3. Uso de la reivindicación 1 o 2, en el que o es de 5 a 300, más preferentemente de 10 a 200 y en particular de 20 a 100.

4. Uso de una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las unidades de oxialquileno del grupo polioxialquileno de fórmula (V) se seleccionan de entre grupos de óxido de etileno y/u grupos de óxido de propileno, que están dispuestos de manera aleatoria, alternada, graduada y/o en bloques dentro del grupo polioxialquileno.

5. Uso de la reivindicación 4, **caracterizado en que** el grupo polioxialquileo de fórmula (V) es una mezcla con diferentes valores para o dentro de la definición especificada.

6. Uso de una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el copolímero comprende del 10 al 90% en moles de la unidad estructural catiónica y del 90 al 10% en moles de la unidad estructural macromonomera, preferentemente del 25 al 75% en moles de la unidad estructural catiónica y del 75 a 25% en moles de la unidad estructural macromonomera y en particular del 40 a 60% en moles de la unidad estructural catiónica y del 60 al 40% en moles de la unidad estructural macromonomera.

7. Uso de una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el copolímero tiene un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 500.000, preferentemente de 2.000 a 150.000 y en particular de 4.000 a 100.000 g/mol, de se determina mediante GPC como se describe en la descripción.

8. Un copolímero catiónico, que comprende

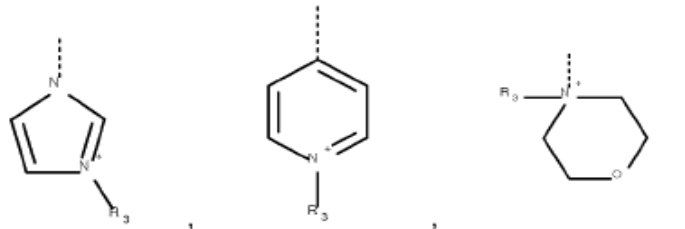
a) del 3 al 97% en moles de una unidad estructural catiónica de fórmula (III)



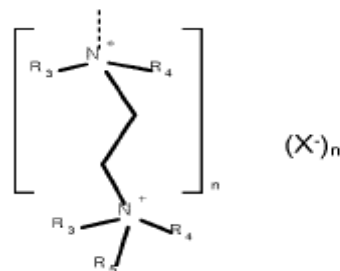
en la que

R¹, en cada aparición, es igual o diferente y representa hidrógeno y/o metilo,

R², en cada aparición, es igual o diferente y se selecciona de entre el grupo que consiste en:



y/o



en las que

R^3 , R^4 y R^5 , en cada aparición, son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y/o un resto de polietilenglicol (PEG),

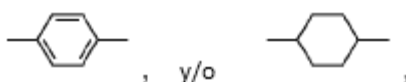
l , en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 2,

m , en cada aparición, es igual o diferente y representa 0 o 1,

n , en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 10,

Y , en cada aparición, es igual o diferente y representa un grupo ausente, oxígeno, NH y/o NR^3 ,

V , en cada aparición, es igual o diferente y representa $-(CH_2)_x-$,



en la que

x , en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 6, y

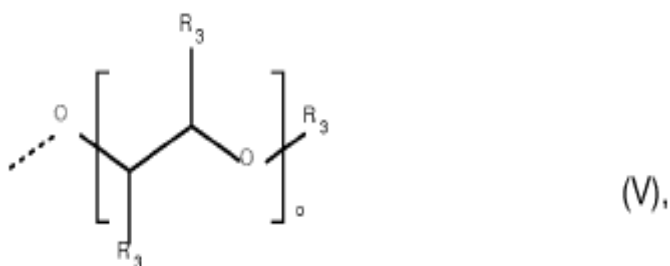
X , en cada aparición, es igual o diferente y representa un átomo de halógeno, un sulfato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de (alc)arilo C_{6-14} y/o un equivalente monovalente de un anión polivalente, que se selecciona de entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato y/o un polifosfato;

b) del 97 al 3% en moles de una unidad estructural macromonomera de fórmula (IV)



en la que

R^6 , en cada aparición, es igual o diferente y representa un grupo polioialquileno de la siguiente fórmula (V)



en la que

o, en cada aparición, es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 300, y

R¹, R³, l, m, Y, V y x tienen los significados proporcionados anteriormente,

a condición de que, en ambas unidades estructurales (III) y (IV), Y represente un grupo ausente cuando x es = 0,

en el que el copolímero tiene un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 500.000, preferentemente de 2.000 a 150.000 y en particular de 4.000 a 100.000 g/mol, según se determina mediante GPC como se describe en la descripción.

9. Procedimiento de producción de un copolímero catiónico de la reivindicación 8, **caracterizado en que** del 3 al 97% en moles de un monómero catiónico (A)



y del 97 al 3% en moles de un macromonómero (B)



están copolimerizados por radicales,

en las que R¹ a R⁵, l, m, n, o, Y, V, x y X tienen los significados proporcionados anteriormente.

10. Procedimiento de la reivindicación 9, en el que el monómero catiónico (A) se selecciona de entre N-vinilimidazol cuaternizado, N-alilimidazol cuaternizado, 4-vinilpiridina cuaternizada, 1-[2-(acrililoiloxi)etil]-1H-imidazol cuaternizado, 1-[2-(metacrililoiloxi)etil]-1H-imidazol y mezclas de los mismos

11. Uso de una de las reivindicaciones 1 a 7 para dispersar suspensiones acuosas de aglutinantes de geopolímero seleccionados de entre el grupo que comprende aglutinantes hidráulicos, aglutinantes hidráulicos latentes, aglutinantes puzolánicos y/o aglutinantes de silicato de aluminio activados con álcalis, y también mezclas de los mismos.

12. Uso de la reivindicación 11, **caracterizado en que**

los aglutinantes hidráulicos se seleccionan de entre cementos, más particularmente de entre cementos Portland y cementos de aluminato, y también mezclas de los mismos,

los aglutinantes hidráulicos latentes se seleccionan de entre escorias industriales y/o sintéticas, más particularmente de escoria de alto horno, arena de escoria, arena de escoria molida, escoria de fósforo electrotérmica, escoria de acero y también mezclas de los mismos,

y los aglutinantes puzolánicos se seleccionan de entre sílice amorfa, preferentemente sílice precipitada, sílice pirogénica y microsilíce, vidrio finamente molido, cenizas volantes, preferentemente cenizas volantes de lignito y cenizas volantes de carbón mineral, metacaolín, puzolanas naturales como toba, toba volcánica y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas, y también mezclas de los mismos.

- 5 13. Uso de la reivindicación 11 o 12, **caracterizado en que** los aglutinantes de silicato de aluminio activados con álcali comprenden aglutinantes hidráulicos y/o puzolánicos latentes según se ha definido anteriormente y también activadores alcalinos, tales como soluciones acuosas de carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos y/o silicatos de metales alcalinos, tales como vidrio soluble.

10

14. Uso de una de las reivindicaciones 11 a 13 junto con un anión polivalente, en el que el anión polivalente se añade en la forma de una sal del anión polivalente con un catión monovalente, divalente y/o trivalente y/o en la forma de un ácido del anión polivalente.

- 15 15. Uso de una de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el anión polivalente se selecciona de entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato, un polifosfato y/o un fosfonato.