

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 302**

51 Int. Cl.:

C08F 293/00 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 103/00 (2006.01)

C04B 103/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2015** **PCT/EP2015/056730**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015** **WO15144886**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015** **E 15741852 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** **EP 3122794**

54 Título: **Copolímero de bloque**

30 Prioridad:

27.03.2014 EP 14162090

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

04.08.2020

73 Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar , CH

72 Inventor/es:

WEIDMANN, JÜRIG;
FRUNZ, LUKAS y
ZIMMERMANN, JÖRG

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 777 302 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

Copolímero de bloque

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un copolímero de bloque, en particular para su uso como agente de dispersión para composiciones de aglutinante mineral. Además se refiere la invención a un procedimiento para la preparación de un correspondiente copolímero de bloque y al uso del copolímero de bloque como agente de dispersión. En otro aspecto, la invención trata de una composición de aglutinante mineral que comprende el copolímero de bloque así como un cuerpo moldeado fabricado a partir del mismo.

Estado de la técnica

15 Los agentes de dispersión o disolventes se usan en la industria de la construcción como fluidificadores o agentes reductores de agua para composiciones de aglutinante mineral, tal como por ejemplo hormigón, mortero, cemento, yeso y cal. Los agentes de dispersión son en general polímeros orgánicos, que se añaden al agua de amasado o se añaden como sólido a las composiciones de aglutinante. Debido a ello pueden modificarse tanto la consistencia de la composición de aglutinante durante el procesamiento como también las propiedades en estado curado de manera ventajosa.

20 Como agentes de dispersión especialmente eficaces se conocen por ejemplo polímeros tipo peine a base de policarboxilato. Tales polímeros tipo peine disponen de una estructura principal de polímero y cadenas laterales unidas a ésta. Se han descrito correspondientes polímeros por ejemplo en el documento EP 1 138 697 A1 (Sika AG).

Los polímeros tipo peine de este tipo si bien son muy eficaces, sin embargo deben dosificarse, dependiendo de la aplicación, parcialmente de manera relativamente alta. Partiendo de inconvenientes económicos, puede influir esto además al comportamiento de fraguado de composiciones de aglutinante de manera indeseada. En particular, mediante polímeros tipo peine conocidos puede alargarse el tiempo de fraguado de manera desventajosa.

Los efectos indeseados de los polímeros tipo peine si bien pueden compensarse al menos en parte mediante combinación con otros aditivos, por ejemplo agentes aceleradores, sin embargo tales soluciones son en la mayoría de los casos complicadas en su aplicación y caras.

35 En el documento WO 2004/016668 A1 (Degussa Construction Chemicals GmbH) se ha descrito un copolímero de bloque, que se usa igualmente como agente de dispersión para aglutinantes minerales y prolonga su procesabilidad. Los copolímeros de bloque se preparan mediante polimerización de un compuesto de poli(óxido de alquileo) (A) con al menos un compuesto de monómero etilénicamente insaturado (B). El compuesto (A) dispone de derivados de ácido 2-halo-alquilcarboxílico injertados de manera terminal, derivados de haluro de arilsulfonilo, tioles, aminas secundarias, fosfinas o derivados de ácido fosforoso que actúa como macroiniciador o agente de transferencia de cadena.

45 El documento WO 2009/140432 A2 (University of Washington; PhaseRX, Inc.) divulga micelas para la administración de agentes terapéuticos (oligonucleótidos, péptidos, etc.). Las micelas presentan una pluralidad de copolímeros de bloque, que disponen de un bloque hidrófilo y un bloque hidrófobo. Los copolímeros de bloque pueden presentar, por ejemplo un primer bloque con cadenas laterales de polietilenglicol unidas a través de un éster de ácido metacrílico con 1-20 unidades de óxido de etileno, mientras que en un segundo bloque está contenido entre otras cosas ácido 2-propilpropenoico.

50 Por el documento FR 2 969 156 A1 (Chryso S.A.S) se conocen copolímeros, que presentan en la cadena principal un monómero especial de fórmula (A), que se designa como "Cylink" y lleva un grupo cíclico. Junto con el compuesto (A), el copolímero dispone de cadenas laterales de poli(óxido de alquileo). Los copolímeros se usan como fluidificadores de composiciones de aglutinante hidráulico y permiten mantener la procesabilidad durante un tiempo más largo.

60 El documento EP 1 767 555 A2 (Nippon Shokubai Co., Ltd.) divulga polímeros como aditivo de cemento o bien agente de dispersión, que disponen de una cadena de polialquilenglicol (= "PAG") y al menos un segmento de polímero unido a ésta (= "BL"). El segmento de polímero se basa a este respecto en monómeros insaturados, seleccionados de ácidos carboxílicos insaturados o monómeros de poli(alquilenglicol) insaturados (no han de confundirse con la cadena de polialquilenglicol mencionada). Los polímeros presentan las siguientes estructuras: (BL)-(PAG)-(BL), (PAG)-(BL), *-[-(PAG)-(BL)-]* o (PAG)-(BL)-(PAG). Las cadenas de polialquilenglicol divulgadas de manera concreta disponen de grupos nitrilo, átomos de azufre o están unidas en ambos lados a otros bloques de polímero.

65 El documento EP 0 619 277 A1 (W.R. Grace & Co.-Conn.; NOF Corporation) divulga aditivos para la mejora y el

mantenimiento de la capacidad de flujo de composiciones cementosas. Los aditivos están constituidos por copolímeros, que se basan en polioxialquilen-alqueniéteres y anhídrido maleico.

5 Por tanto existe ahora como antes la necesidad de agentes de dispersión mejorados que no presenten los inconvenientes mencionados.

Descripción de la invención

10 Por tanto, el objetivo de la presente invención es facilitar un agente de dispersión mejorado, en particular para composiciones de aglutinante mineral. El agente de dispersión debe permitir en particular una fluidificación eficaz y buen procesamiento de composiciones de aglutinante minerales. En especial, el agente de dispersión debe alterar lo menos posible el comportamiento de fraguado. Además es deseable que el agente de dispersión pueda producirse a ser posible de manera flexible y controlada.

15 Sorprendentemente se encontró que este objetivo puede solucionarse mediante las características de la reivindicación independiente 1.

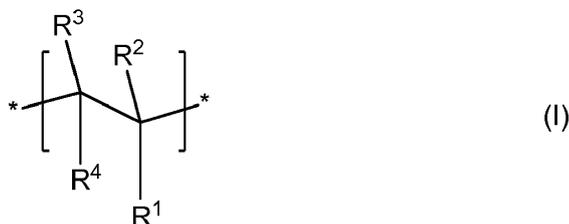
20 El núcleo de la invención es según esto un copolímero de bloque, en particular para su uso como agente de dispersión para composiciones de aglutinante mineral, que comprende al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, donde el primer bloque **A** presenta una unidad de monómero **M1** de fórmula I (tal como se define a continuación) y el segundo bloque **B** incluye una unidad de monómero **M2** de fórmula II (tal como se define a continuación) y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M2** en el primer bloque **A** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M1** en el primer bloque **A** y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M1** en el segundo bloque **B** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M2** en el segundo bloque **B**.

30 Tal como se ha mostrado, los copolímeros de bloque de este tipo han dado como resultado en comparación con agentes de dispersión conocidos por un lado muy buenas acciones de fluidificación en composiciones de aglutinante mineral y por otro lado se ve influido de manera menos fuerte el comportamiento de fraguado. Además pueden prepararse de manera eficaz tales copolímeros de bloque en un procedimiento eficaz en las más distintas modificaciones. Los copolímeros de bloque de acuerdo con la invención pueden producirse por tanto de manera muy flexible y controlada.

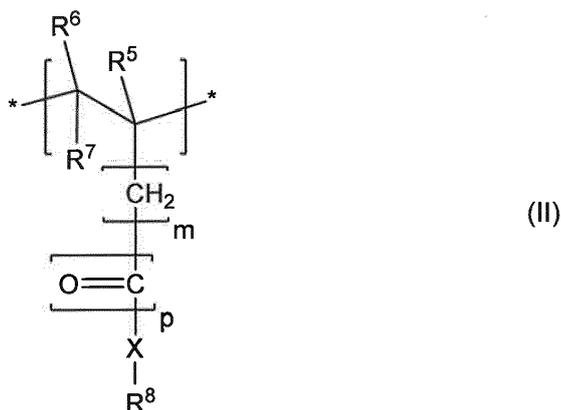
35 Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Las formas de realización especialmente preferentes de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Modo para la realización de la invención

40 Un primer aspecto de la invención se refiere a un copolímero de bloque, en particular para su uso como agente de dispersión para composiciones de aglutinante mineral, que comprende al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, donde el primer bloque **A** presenta una unidad de monómero **M1** de fórmula I,



45 y el segundo bloque **B** incluye una unidad de monómero **M2** de fórmula (II)



donde

R^1 , en cada caso independientemente entre sí, representa $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2\text{-OM}$, $-\text{O-PO(OM)}_2$ y/o $-\text{PO(OM)}_2$,

R^2 , en cada caso independientemente entre sí, representa H o un grupo alquilo con 1 átomo de carbono,

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

R^4 y R^7 , en cada caso independientemente entre sí, representan H, $-\text{COOM}$ o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

o donde R^1 con R^4 forma un anillo para dar $-\text{CO-O-CO-}$ (anhídrido),

M, independientemente entre sí, representa H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion metálico divalente o trivalente, o un ion amonio;

es $m = 0, 1$ o 2 ,

es $p = 0$ o 1 ,

X, en cada caso independientemente entre sí, representa $-\text{O-}$ o $-\text{NH-}$,

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

donde es A = alquileo C_2 a C_4 , R^a representa H, un grupo alquilo, grupo ciclohexilo o grupo alquilarilo C_1 a C_{20} , y es $n = 2 - 250$, en particular $10 - 200$;

y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M2** en el primer bloque **A** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M1** en el primer bloque **A** y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M1** en el segundo bloque **B** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M2** en el segundo bloque **B**.

En el copolímero de bloque de acuerdo con la invención pueden encontrarse varias unidades de monómero **M1** distintas de fórmula I y/o varias unidades de monómero **M2** distintas de fórmula II.

Las unidades de monómero **M1** y otras unidades de monómero eventuales en el primer bloque **A** se encuentran en particular distribuidas de manera estadística o de manera aleatoria. También se encuentran las unidades de monómero **M2** y otras unidades de monómero eventuales en el segundo bloque **B** en particular distribuidas de manera estadística o de manera aleatoria.

Con otras palabras, el al menos un bloque **A** y/o el al menos un bloque **B** se encuentra preferentemente en cada caso como polímero parcial con distribución de monómeros aleatoria.

El al menos un primer bloque **A** comprende ventajosamente de 5-70, en particular 7-40, preferentemente 10 - 25, unidades de monómero **M1** y/o el al menos un segundo bloque **B** comprende de 5 - 70, en particular 7-40, preferentemente 10 - 25, unidades de monómero **M2**.

De acuerdo con otra forma de realización preferente comprende el primer bloque **A** de 25 - 35 unidades de monómero **M1** y/o el al menos un segundo bloque **B** comprende de 10 - 20 unidades de monómero **M2**.

Un peso molecular promediado en peso M_w de todo el copolímero de bloque se encuentra en particular en el intervalo de 10.000 – 150.000 g/mol, ventajosamente de 15.000 – 80.000. En el presente contexto se determina pesos moleculares, tal como el peso molecular promediado en peso M_w , mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) con polietilenglicol (PEG) como patrón. Esta técnica se conoce en sí por el experto.

Preferentemente, una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M2** en el primer bloque **A** es inferior al 15 % en mol, en particular es inferior al 10 % en mol, especialmente es inferior al 5 % en mol o es inferior al 1 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M1** en el primer bloque **A**. Además, una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M1** en el segundo bloque **B** es ventajosamente inferior al 15 % en mol, en particular es inferior al 10 % en mol, especialmente es inferior al 5 % en mol o es inferior al 1 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M2** en el segundo bloque **B**. Ventajosamente se han cumplido al mismo tiempo las dos condiciones.

De manera especialmente ventajosa, por ejemplo, una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M2** en el primer bloque **A** es inferior al 15 % en mol (con respecto a todas las unidades de monómero **M1** en el primer bloque **A**) y una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M1** en el segundo bloque **B** es inferior al 10 % en mol, (con respecto a todas las unidades de monómero **M2** en el segundo bloque **B**).

Con ello se encuentran las unidades de monómero **M1** y **M2** esencialmente separadas espacialmente, lo que favorece la acción de dispersión del copolímero de bloque y es ventajoso en cuanto a la problemática del retardo.

El primer bloque **A** está constituido con respecto a todas las unidades de monómero en el primer bloque **A** en particular en al menos el 20 % en mol, en particular al menos el 50 % en mol, especialmente al menos el 75 % en mol o al menos el 90 % en mol, por unidades de monómero **M1** de fórmula I. El segundo bloque **B** está constituido con respecto a todas las unidades de monómero en el segundo bloque **B** ventajosamente en al menos el 20 % en mol, en particular al menos el 50 % en mol, especialmente al menos el 75 % en mol o al menos el 90 % en mol, por unidades de monómero **M2** de fórmula II.

Una relación molar de las unidades de monómero **M1** con respecto a las unidades de monómero **M2** en el copolímero de bloque se encuentra en particular en el intervalo de 0,5 - 6, en particular 0,7-4, preferentemente 0,9 – 3,8, más preferentemente 1,0 – 3,7 o 2-3,5. Mediante esto se consigue una acción de dispersión óptima en composiciones de aglutinante mineral.

En particular con una relación molar de las unidades de monómero **M1** con respecto a las unidades de monómero **M2** en el intervalo de 1,5 - 6, preferentemente 1,8 - 5 o 2-3,5, se consigue una acción de dispersión buena y al mismo tiempo constante especialmente durante mucho tiempo en composiciones de aglutinante mineral.

Para aplicaciones especiales pueden ser ventajosas sin embargo también otras relaciones molares.

Especialmente ventajosos son copolímeros de bloque en los que: $R^1 = \text{COOM}$; R^2 y R^5 en cada caso independientemente entre sí, representan H, $-\text{CH}_3$ o mezclas de los mismos; R^3 y R^6 en cada caso independientemente entre sí son igualmente H o $-\text{CH}_3$, preferentemente H; R^4 y R^7 en cada caso independientemente entre sí representan H o $-\text{COOM}$, preferentemente representan H.

En particular son $R^1 = \text{COOM}$, $R^2 = \text{H}$ o CH_3 , $R^3 = R^4 = \text{H}$. Con ello puede prepararse el copolímero de bloque a base de monómeros de ácido acrílico o ácido metacrílico, lo que es interesante desde el punto de vista económico. Además, con copolímeros de bloque de este tipo se obtiene como resultado en el presente contexto una buena acción de dispersión con bajo retardo del tiempo de fraguado.

Igualmente ventajosos pueden ser copolímeros de bloque con $R^1 = \text{COOM}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ y $R^4 = \text{COOM}$. Tales copolímeros de tipo peine pueden prepararse a base de monómeros de ácido maleico.

El grupo X en la unidad de monómero **M2** representa $-\text{O}-$ (= átomo de oxígeno) ventajosamente en al menos el 75 % en mol, en particular en al menos el 90 % en mol, especialmente en al menos el 95 % en mol o al menos el 99 % en mol de todas las unidades de monómero **M2**.

Ventajosamente son $R^5 = \text{H}$ o CH_3 , $R^6 = R^7 = \text{H}$ y $X = -\text{O}-$. Los copolímeros de bloque de este tipo pueden prepararse por ejemplo partiendo de ésteres de ácido (met)acrílico, vinil-, (met)alil- o isoprenoléteres.

En una forma de realización especialmente ventajosa, R^2 y R^5 en cada caso representan mezclas del 40 - 60 % en mol de H y del 40 - 60 % en mol de $-\text{CH}_3$.

De acuerdo con otra forma de realización ventajosa es $R^1 = \text{COOM}$, $R^2 = \text{H}$, $R^5 = -\text{CH}_3$ y $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = \text{H}$.

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

El resto R^8 en la unidad de monómero **M2** está constituido, con respecto a todos los restos R^8 en el copolímero de bloque, en particular en al menos el 50 % en mol, en particular al menos el 75 % en mol, preferentemente al menos el 95 % en mol o al menos el 99 % en mol, por un poli(óxido de etileno). Una proporción de unidades de óxido de etileno con respecto a todas las unidades de óxido de alquileno en el copolímero de bloque asciende en particular a más del 75 % en mol, en particular a más del 90 % en mol, preferentemente a más del 95 % en mol y en especial al 100 % en mol.

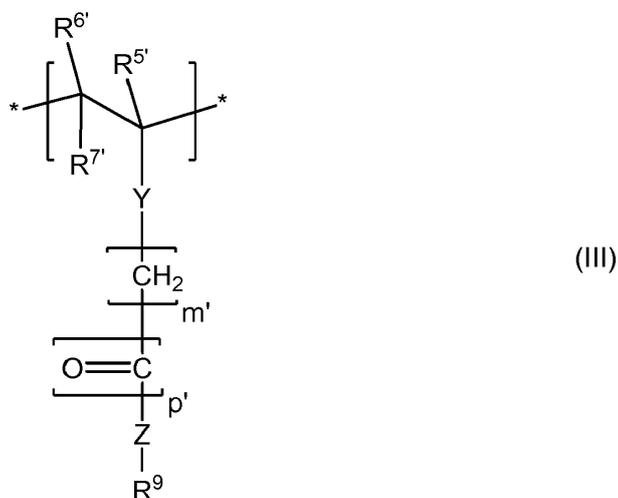
En particular, R^8 no presenta esencialmente ningún grupo hidrófobo, en particular ningún óxido de alquileno con tres o más átomos de carbono. Con esto se quiere decir en particular que una proporción de óxidos de alquileno con tres o más átomos de carbono con respecto a todos los óxidos de alquileno asciende a menos del 5 % en mol, en particular a menos del 2 % en mol, preferentemente a menos del 1 % en mol o a menos del 0,1 % en mol. En especial no se encuentran óxidos de alquileno con tres o más átomos de carbono o su proporción asciende al 0 % en mol.

R^a representa ventajosamente H y/o un grupo metilo. De manera especialmente ventajosa es A = alquileno C_2 y R^a representa H o un grupo metilo.

En particular es el parámetro $n = 10 - 150$, preferentemente $n = 15 - 100$, de manera especialmente preferente $n = 17 - 70$, en especial $n = 19 - 45$ o $n = 20 - 25$. En especial en los intervalos de preferencia mencionados se consiguen debido a ello acciones de dispersión excelentes.

Además puede ser ventajoso cuando el copolímero de bloque comprende al menos otra unidad de monómero **MS**, que se diferencia químicamente en particular de las unidades de monómero **M1** y **M2**. En particular pueden encontrarse varias otras unidades de monómero **MS** distintas. Debido a ello pueden modificarse adicionalmente las propiedades del copolímero de bloque y por ejemplo se adaptan con respecto a aplicaciones especiales.

De manera especialmente ventajosa, la al menos otra unidad de monómero **MS** es una unidad de monómero de fórmula III:



donde

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

Y, en cada caso independientemente entre sí, representa un enlace químico o -O-;

Z, en cada caso independientemente entre sí, representa un enlace químico, -O- o -NH-;

R^9 , en cada caso independientemente entre sí, representa un grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo alquilarilo, grupo arilo, grupo hidroxialquilo o un grupo acetoxialquilo, en cada caso con 1 - 20 átomos de C.

Son ventajosas por ejemplo unidades de monómero **MS** donde es $m' = 0$, es $p' = 0$, Z e Y representan un enlace químico y R^9 representa un grupo alquilarilo con 6 - 10 átomos de C.

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

Además son adecuadas las unidades de monómero **MS** donde es $m' = 0$, es $p' = 1$, Y representa un enlace químico, Z representa -O- y R^9 representa un grupo alquilo y/o un grupo hidroxialquilo con 1 - 6 átomos de C.

5 De manera especialmente ventajosa, la al menos otra unidad de monómero **MS** está constituida por acetato de vinilo, estireno y/o (met)acrilato de hidroxialquilo, en particular acrilato de hidroxietilo, introducidos de manera polimerizada.

10 La al menos otra unidad de monómero **MS** puede ser parte constituyente del primer bloque **A** y/o del segundo bloque **B**. También es posible que la al menos otra unidad de monómero **MS** sea parte constituyente de un bloque adicional del copolímero de bloque. En particular pueden encontrarse en los distintos bloques distintas unidades de monómero **MS**.

15 En el caso de que esté presente en el primer bloque **A**, la al menos otra unidad de monómero **MS** en el primer bloque **A** presenta ventajosamente una proporción del 0,001 - 80 % en mol, preferentemente del 20 - 75 % en mol, especialmente del 30 - 70 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero en el primer bloque **A**.

20 Siempre que esté presente en el segundo bloque **B**, la al menos otra unidad de monómero **MS** en el segundo bloque **B** presenta en particular una proporción del 0,001-80 % en mol, preferentemente del 20 - 75 % en mol, especialmente del 30 - 70 % en mol o del 50 - 70 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero en el segundo bloque **B**.

25 De acuerdo con una forma de realización ventajosa está presente en el primer bloque **A** y/o en el segundo bloque **B** la al menos otra unidad de monómero **MS** con una proporción del 20 - 75 % en mol, especialmente del 30 - 70 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero en el respectivo bloque.

De acuerdo con otra forma de realización ventajosa está dispuesto entre el primer bloque **A** y el segundo bloque **B** al menos otro bloque **C**, que se diferencia química y/o estructuralmente del primer y del segundo bloque.

30 Ventajosamente comprende el al menos otro bloque **C** unidades de monómero **MS** tal como se ha descrito anteriormente o éste está constituido por las mismas. Pueden encontrarse sin embargo adicionalmente o en lugar de las unidades de monómero **MS** también otras unidades de monómero.

35 En particular está constituido el al menos otro bloque C en al menos el 50 % en mol, en particular al menos el 75 % en mol, preferentemente al menos el 90 % en mol o al menos el 95 % en mol por unidades de monómero **MS** tal como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con otra forma de realización especialmente ventajosa se trata en el caso del copolímero de bloque de acuerdo con la invención de un copolímero de dibloque, que está constituido por un bloque **A** y un bloque **B**.

40 Son igualmente adecuados copolímeros de bloque que contienen al menos dos bloques del primer bloque **A** y/o al menos dos bloques del segundo bloque **B**. En particular se trata a este respecto de copolímeros de bloque, que contienen el primer bloque **A** dos veces y el segundo bloque **B** una vez o copolímeros de bloque que contienen el primer bloque **A** una vez y el segundo bloque **B** dos veces. Tales copolímeros de bloque se encuentran en particular como copolímeros de tribloque, copolímeros de tetrabloque o copolímeros de pentabloque, preferentemente
45 copolímeros de tribloque. En el caso de los copolímeros de tetrabloque y los copolímeros de pentabloque están presentes uno o dos bloques adicionales, por ejemplo bloques del tipo bloque **C** tal como se ha descrito anteriormente.

Un copolímero de bloque especialmente ventajoso presenta al menos una o varias de las siguientes características:

50 (i) El bloque **A** presenta 7-40, en particular 10 - 25 o 25 - 35, unidades de monómero **M1** y el bloque **B** presenta 7 - 40, en particular 10-25 o 10 - 20, unidades de monómero **M2**.

55 (ii) El primer bloque **A** está constituido con respecto a todas las unidades de monómero en el primer bloque **A** en al menos el 75 % en mol, preferentemente al menos el 90 % en mol, por la unidad de monómero **M1** de fórmula I;

(iii) El segundo bloque **B** está constituido con respecto a todas las unidades de monómero en el segundo bloque **B** en al menos el 75 % en mol, preferentemente al menos el 90 % en mol, por unidades de monómero **M2** de fórmula II;

60 (iv) Una relación molar de las unidades de monómero **M1** con respecto a las unidades de monómero **M2** en el copolímero de bloque se encuentra en el intervalo de 0,5 - 6, preferentemente 0,8 - 3,5;

(v) R^1 representa COOM;

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

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

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

5

(ix) $X = -O-$

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

10

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

Es especialmente preferente un copolímero de dibloque, que está constituido por los bloques **A** y **B**, que presenta al menos todas las características (i) - (iv). Más preferente es a este respecto un copolímero de dibloque que presenta todas las características (i) - (xi). Se prefiere aún más un copolímero de dibloque que realiza todas las características (i) - (xi) en las realizaciones en cada caso preferentes.

15

Igualmente ventajoso es un copolímero de tribloque, que está constituido por los bloques **A**, **B** y **C**, en particular en la sucesión A-C-B, donde el copolímero de tribloque presenta al menos todas las características (i) - (iv). Se prefiere adicionalmente a este respecto un copolímero de tribloque que presenta todas las características (i) - (xi). Se prefiere aún más un copolímero de tribloque que realiza todas las características (i) - (xi) en las realizaciones en cada caso preferente. El bloque **C** comprende a este respecto ventajosamente unidades de monómero **MS** tal como se han descrito anteriormente o el bloque **C** está constituido por éstas.

20

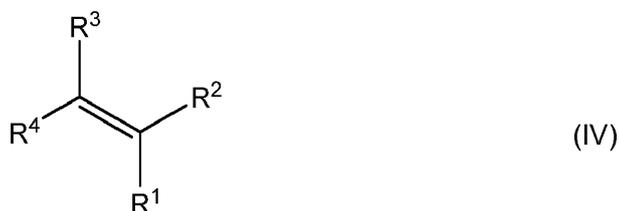
En una forma de realización especial está contenida en estos copolímeros de dibloque o copolímeros de tribloque además en el bloque **A** y **B** adicionalmente otra unidad de monómero **MS** tal como se ha descrito anteriormente, en particular otra unidad de monómero **MS** de fórmula III.

25

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un copolímero de bloque que comprende una etapa

30

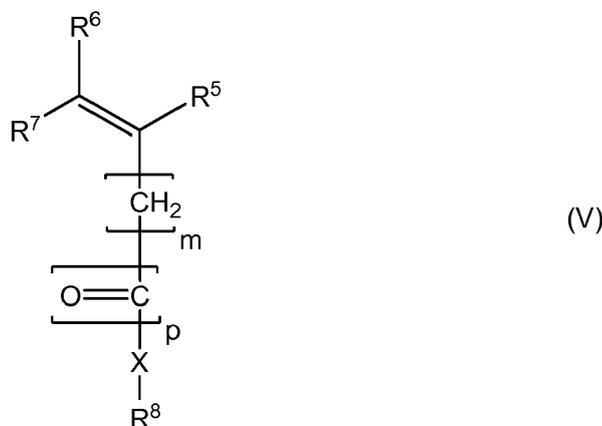
a) de la polimerización de monómeros **m1** de fórmula IV



35

así como una etapa

b) de la polimerización de monómeros **m2** de fórmula V



40

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

en la etapa a) una proporción igualmente existente de monómero **m2** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto al monómero **m1**;

45

y en la etapa b) una proporción igualmente existente de monómero **m1** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto al monómero **m2**;

y donde las etapas a) y b) se realizan de manera temporalmente sucesiva, en sucesión discrecional.

5 La polimerización en la etapa a) se realiza en particular hasta que haya reaccionado o bien se haya polimerizado del 75 - 95 % en mol, preferentemente del 85 - 95 % en mol, en particular del 86 - 92 % en mol, de los monómeros **m1** dispuestos originariamente.

10 En particular se realiza la polimerización en la etapa b) de manera correspondiente hasta que haya reaccionado o bien se haya polimerizado del 75 - 95 % en mol, en particular del 80 - 92 % en mol, de los monómeros **m2** dispuestos originariamente.

15 La reacción de los monómeros **m1** y **m2** o bien el avance de la polimerización en las etapas a) y b) puede controlarse por ejemplo con ayuda de cromatografía de líquidos, en particular cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC), de manera en sí conocida.

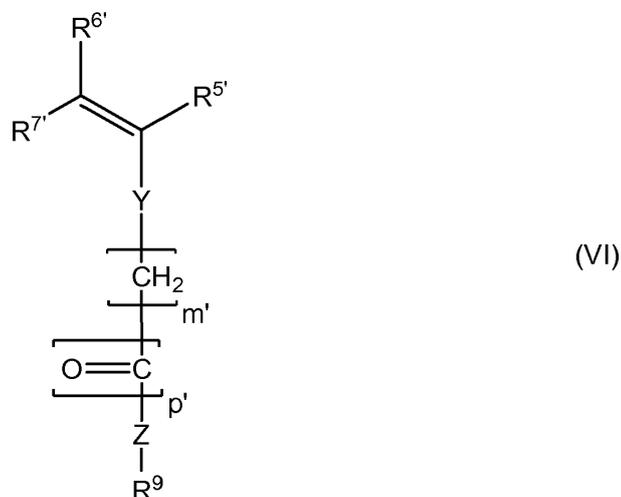
20 Tal como se ha mostrado, es ventajoso hacer reaccionar los monómeros **m1** y **m2** en las etapas a) y b) hasta obtener las conversiones mencionadas anteriormente. Además es ventajoso realizar las etapas a) y b), independientemente del orden seleccionado, de manera directamente sucesiva. Mediante esto puede mantenerse de la mejor manera posible la reacción de polimerización en las etapas a) y b).

25 El procedimiento puede realizarse por ejemplo, disponiendo en la etapa a) monómeros **m1** en un disolvente, por ejemplo agua y polimerizándose después para dar un primer bloque **A**. Tan pronto como se haya alcanzado la conversión deseada de monómero **m1** (por ejemplo del 75 - 95 % en mol, en particular del 80 - 92 % en mol; véase anteriormente), se añaden sin retardo temporal en la etapa b) monómeros **m2** y continua la polimerización. A este respecto se añaden los monómeros **m2** en particular al bloque **A** ya formado, mediante lo cual se forma otro bloque **B**. La polimerización se continua ventajosamente de nuevo hasta que se haya conseguido la conversión deseada de monómero **m2** (por ejemplo del 75 - 95 % en mol, en particular del 80 - 92 % en mol; véase anteriormente).
30 Mediante esto se obtiene por ejemplo un copolímero de dibloque que comprende un primer bloque **A** y un segundo bloque **B** unido a ello.

35 De acuerdo con otra forma de realización ventajosa se encuentra en la etapa a) y/o en la etapa b) al menos otro monómero que puede polimerizarse **ms**. El al menos otro monómero que puede polimerizarse **ms** se polimeriza en este caso en particular junto con el monómero **m1** y/o el monómero **m2**.

40 Sin embargo es también posible prever adicionalmente a la etapa a) y etapa b) otra etapa c) de la polimerización del al menos otro monómero que puede polimerizarse **ms**. Mediante esto puede prepararse un copolímero de bloque con un bloque **C** adicional. En particular se realiza la etapa c) temporalmente entre la etapa a) y la etapa b). Con ello se dispone el bloque **C** adicional espacialmente entre los bloques **A** y **B**.

El al menos otro monómero que puede polimerizarse **ms** es, independientemente de cómo se integre éste en el copolímero de bloque, en particular un monómero de fórmula VI



45

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

Las proporciones, relaciones y configuraciones ventajosas de los monómeros **m1**, **m2**, **ms** y de otros monómeros eventuales corresponden a las proporciones, relaciones y configuraciones mencionadas ya anteriormente que se han descrito en relación con las de las unidades de monómero **M1**, **M2** y **MS**.

- 5 De manera especialmente ventajosa, el al menos otro monómero **ms** se selecciona de acetato de vinilo, estireno, N-vinil-pirrolidona y/o (met)acrilato de hidroxialquilo, en particular acrilato de hidroxietilo.

- 10 Preferentemente se realiza la polimerización en la etapa a) y/o en la etapa b) en una solución acuosa. En particular se realizan las polimerizaciones en ambas etapas a) y b) en soluciones acuosas. Esto se aplica de manera correspondiente también para la etapa c), siempre que se realiza ésta. Tal como se ha mostrado, esto repercute positivamente en la acción de dispersión del copolímero de bloque.

Sin embargo es también posible prever otros disolventes, por ejemplo etanol.

- 15 La polimerización en la etapa a) y/o b) se realiza ventajosamente mediante una polimerización por radicales libres, preferentemente mediante una polimerización por radicales viva, en particular mediante polimerización por adición, fragmentación, transferencia de cadena reversible (RAFT). Esto se aplica de manera correspondiente también para la etapa c), siempre que se realiza ésta.

- 20 Como iniciador para las polimerizaciones se usa en particular un iniciador por radicales, preferentemente un compuesto azoico y/o un peróxido. Los peróxidos adecuados se seleccionan por ejemplo del grupo que está constituido por peróxido de dibenzoilo (DBPO), peróxido de di-terc-butilo y peróxido de diacetilo.

- 25 Es especialmente ventajoso como iniciador un compuesto azoico, tal como por ejemplo azobisisobutironitrilo (AIBN) o azo-bis-isobutiramidina (AIBA). Probablemente pueden usarse sin embargo también otros iniciadores radicalarios, por ejemplo persulfato de sodio o hiponitrito de di-terc-butilo.

- 30 Preferentemente están presentes en la etapa a) y/o en la etapa b) uno o varios representantes del grupo que está constituido por ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y xantatos. Éstos son los denominados "agentes RAFT" que permiten controlar el proceso de polimerización. Esto se aplica de manera correspondiente también para la etapa c), siempre que se realice ésta.

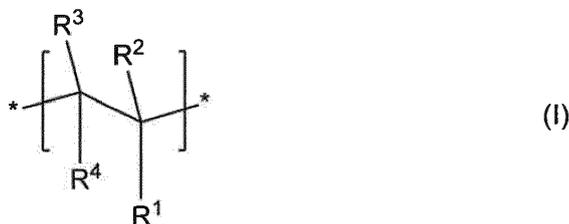
- 35 En particular se realiza la polimerización en la etapa a), etapa b) y/o etapa c) a una temperatura en el intervalo de 50 – 95 °C, en particular 70 – 90 °C.

Ventajosamente se trabaja bajo atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo atmósfera de nitrógeno.

En el caso de un procedimiento especialmente preferente se realiza la etapa b) antes de la etapa a).

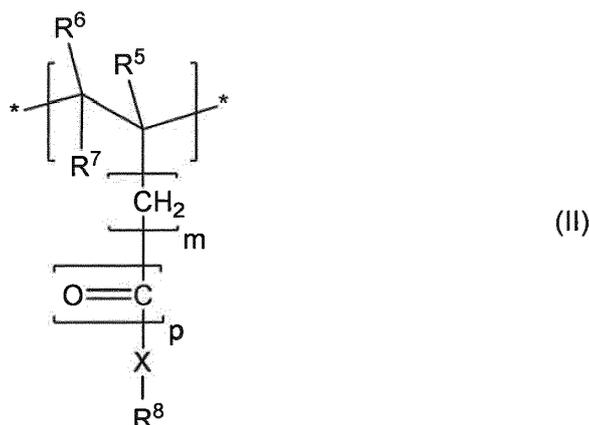
- 40 De acuerdo con un procedimiento ventajoso se realiza la etapa b) antes de la etapa a) y ya no tienen lugar otras etapas de polimerización. Con ello puede obtenerse de manera sencilla un copolímero de dibloque.

- 45 Otro aspecto de la invención se refiere al uso de un copolímero de bloque como agente de dispersión para composiciones de aglutinante mineral, donde el copolímero de bloque comprende al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, donde el primer bloque **A** presenta una unidad de monómero **M1** de fórmula I,



y el segundo bloque **B** incluye una unidad de monómero **M2** de fórmula II

50



donde

- 5 R^1 , en cada caso independientemente entre sí, representa $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2\text{-OM}$, $-\text{O-PO(OM)}_2$ y/o $-\text{PO(OM)}_2$,
 R^2 , R^3 , R^5 y R^6 , en cada caso independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,
- 10 R^4 y R^7 , en cada caso independientemente entre sí, representan H, $-\text{COOM}$ o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,
 o donde R^1 con R^4 forma un anillo para dar $-\text{CO-O-CO-}$,
- 15 M, independientemente entre sí, representa H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion metálico divalente o trivalente, un ion amonio o un grupo amonio orgánico;
 es $m = 0, 1$ o 2 ,
- 20 es $p = 0$ o 1 ,
 X, en cada caso independientemente entre sí, representa $-\text{O-}$ o $-\text{NH-}$,
- 25 R^8 representa un grupo de fórmula $-\text{[AO]}_n\text{-R}^a$,
 donde A = alquileo C_2 a C_4 , R^a representa H, un grupo alquilo, grupo ciclohexilo o grupo alquilarilo C_1 a C_{20} , y es $n = 2 - 250$, en particular $10 - 200$;
- 30 y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M2** en el primer bloque **A** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M1** en el primer bloque **A** y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M1** en el segundo bloque **B** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M2** en el segundo bloque **B**.
- 35 El copolímero de bloque puede usarse en particular para la fluidificación, para la reducción de agua y/o para la mejora de la procesabilidad de una composición de aglutinante mineral.
 En particular puede usarse el copolímero de bloque para el alargamiento de la procesabilidad de una composición de aglutinante mineral.
- 40 Adicionalmente se refiere la presente invención además a una composición de aglutinante mineral, que contiene al menos un copolímero de bloque tal como se ha descrito anteriormente.
- 45 La composición de aglutinante mineral contiene al menos un aglutinante mineral. Por la expresión "aglutinante mineral" ha de entenderse en particular un aglutinante, que en presencia de agua reacciona en una reacción de hidratación para dar hidratos sólidos o fases de hidrato. Esto puede ser por ejemplo un aglutinante hidráulico (por ejemplo cemento o cal hidráulica), un aglutinante hidráulico latente (por ejemplo escoria), un aglutinante puzolánico (por ejemplo ceniza volante) o un aglutinante no hidráulico (yeso o cal blanca).
- 50 En particular contiene el aglutinante mineral o la composición de aglutinante un aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Se prefiere especialmente un cemento con una proporción de clínker de cemento de ≥ 35

% en peso. En particular es el cemento del tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V (de acuerdo con la norma EN 197-1). Una proporción del aglutinante hidráulico en el aglutinante mineral total asciende ventajosamente a al menos el 5 % en peso, en particular al menos el 20 % en peso, preferentemente al menos el 35 % en peso, en especial al menos el 65 % en peso. De acuerdo con otra forma de realización ventajosa está constituido el aglutinante mineral en ≥ 95 % en peso por aglutinante hidráulico, en particular por cemento o clínker de cemento.

Sin embargo puede ser también ventajoso cuando el aglutinante mineral o la composición de aglutinante mineral contenga otro aglutinante o esté constituido por éste. Éstos son en particular aglutinantes hidráulicos de manera latente y/o aglutinantes puzolánicos. Los aglutinantes hidráulicos de manera latente y/o puzolánicos adecuados son por ejemplo escoria, cenizas volantes y/o polco de sílice. También puede contener la composición de aglutinante sustancias inertes tal como por ejemplo piedra caliza, harina de cuarzo y/o pigmentos. En una forma de realización ventajosa contiene el aglutinante mineral del 5 - 95 % en peso, en particular del 5 - 65 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 - 35 % en peso, de aglutinantes hidráulicos de manera latente y/o puzolánicos. Los aglutinantes hidráulicos de manera latente y/o puzolánicos ventajosos son escoria y/o cenizas volantes.

En una forma de realización especialmente preferente contiene el aglutinante mineral un aglutinante hidráulico, en particular cemento o clínker de cemento y un aglutinante hidráulico de manera latente y/o puzolánico, preferentemente escoria y/o cenizas volantes. La proporción del aglutinante hidráulico de manera latente y/o puzolánico asciende a este respecto de manera especialmente preferente a del 5 - 65 % en peso, de manera especialmente preferente a del 15 - 35 % en peso, mientras que se encuentra al menos el 35 % en peso, en especial al menos el 65 % en peso, del aglutinante hidráulico.

En el caso de la composición de aglutinante mineral se trata preferentemente de una composición de mortero o de hormigón.

La composición de aglutinante mineral es en particular una composición de aglutinante mineral que puede procesarse y/o amasada con agua.

Una relación en peso de agua con respecto a aglutinante en la composición de aglutinante mineral se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,25 - 0,7, en particular 0,26 - 0,65, preferentemente 0,27 - 0,60, en especial 0,28 - 0,55.

El copolímero de bloque se usa ventajosamente con una proporción del 0,01 - 10 % en peso, en particular del 0,1 - 7 % en peso o del 0,2 - 5 % en peso, con respecto al contenido en aglutinante. La proporción del copolímero de bloque se refiere a este respecto al copolímero de bloque en sí. En el caso de un copolímero de bloque en forma de una solución es decisivo de manea correspondiente el contenido en sólidos.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un cuerpo moldeado, en particular una parte constituyente de una construcción, que puede obtenerse mediante curado de una composición de aglutinante mineral tal como se ha descrito anteriormente que contiene un copolímero de bloque tras la adición de agua.

Una construcción puede ser por ejemplo un puente, un edificio, un túnel, una vía de tráfico o una pista de despegue y de aterrizaje.

De los siguientes ejemplos de realización resultan otras formas de realización ventajosas de la invención.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 usada para la explicación de los ejemplos de realización muestra el desarrollo de calor de mezclas de motero, que se mezclaron durante el amasado con un agente de dispersión en forma de un copolímero de dibloque **P1** (línea continua), de un polímero estadístico **P2** preparado mediante copolimerización por radicales (línea punteada) y de un polímero estadístico **P3** preparado mediante esterificación análoga a polímero (línea discontinua).

Ejemplos de realización

1. Ejemplos de preparación para polímeros

1.1 Copolímero de dibloque **P1** (n = 20; **M1/M2** = 1; RAFT)

Para la preparación de un copolímero de dibloque **P1** por medio de polimerización RAFT se dispusieron en un matraz redondo, equipado con un refrigerador a reflujo, agitador, termómetro y un tubo de entrada de gas inerte, 57,4 g de metacrilato de metoxi-polietilenglicol₁₀₀₀ al 50 % (0,03 mol; peso molecular promedio: 1.000 g/mol; ~20 unidades de óxido de etileno/molécula) y 18,4 g de agua desionizada. La mezcla de reacción se calentó bajo agitación vigorosa hasta 80 °C. Un ligero flujo de gas inerte (N₂) se condujo por la solución durante el calentamiento y toda la duración de reacción restante.

Para la mezcla se añadieron entonces 273 mg de ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)pentanoico (0,85 mmol; agentes RAFT). Después de que se hubiera disuelto completamente la sustancia, se añadieron 42 mg de AIBN (0,26 mmol; iniciador). A partir de ahora se determinó regularmente la conversión por medio de HPLC.

5 Tan pronto como la conversión, con respecto a metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol), ascendía a por encima del 80 % en mol, se añadieron a la mezcla de reacción 2,33 g de ácido metacrílico (0,03 mol). La mezcla se dejó reaccionar durante otras 4 h y a continuación se dejó enfriar. Se quedó atrás una solución transparente, ligeramente roja, acuosa con un contenido en sólidos de aproximadamente el 40 % en peso. La relación molar de ácido metacrílico con respecto a metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol) asciende a 1.

10

1.2 Polímero estadístico P2 (ejemplo de comparación; n = 20; M1/M2 = 1; RAFT)

Para fines de comparación se preparó un segundo polímero P2 con distribución de monómeros estadística o bien aleatoria. A este respecto se procedió de manera análoga para la preparación de polímero P1 (capítulo precedente), sin embargo se dispuso el ácido metacrílico ya al inicio junto con el metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol)1000. El contenido en sólidos del polímero P2 asciende de nuevo a aproximadamente el 40 % en peso.

15

1.3 Polímero estadístico P3 (ejemplo de comparación; n = 20; M1/M2 = 1; PAE)

20 Igualmente para los fines de comparación se preparó otro polímero P3 con distribución de monómeros estadística o bien aleatoria. En el caso del polímero P3 se preparó sin embargo mediante esterificación análoga a polímero (PAE). A este respecto se procedió esencialmente tal como se describe en el documento EP 1 138 697 B1 en la página 7 línea 20 a página 8 línea 50, así como en los ejemplos mencionados en el mismo. De manera concreta se esterificó un poli(ácido metacrílico) con metoxi-poli(etilenglicol)1000 (poli(etilenglicol) terminado con metoxi en un lado con un peso molecular promedio de 1.000 g/mol; ~20 unidades de óxido de etileno/molécula), de modo que una relación molar de unidades de ácido metacrílico con respecto a grupos éster resulta igual a 1 (M1/M2 = 1). El contenido en sólidos del polímero P3 asciende de nuevo a aproximadamente el 40 % en peso.

25

1.4 Copolímero de dibloque P4 (n = 9; M1/M2 = 1; RAFT; H2O)

30 Se preparó copolímero de dibloque P4 de manera análoga a copolímero de dibloque P1, sin embargo usándose en lugar de metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol)1000 la correspondiente cantidad de metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol)400 (peso molecular promedio: 400 g/mol; ~9 unidades de óxido de etileno/molécula). El contenido en sólidos del polímero P4 se encuentra a su vez en aproximadamente el 40 % en peso.

35

1.5 Copolímero de dibloque P5 (n = 9; M1/M2 = 1; RAFT; EtOH)

Se preparó copolímero de dibloque P5 de manera análoga a copolímero de dibloque P4, sin embargo usándose en lugar de agua la correspondiente cantidad de etanol como disolvente. El contenido en sólidos del polímero P5 se encuentra a su vez en aproximadamente el 40 % en peso.

40

1.6 Copolímero de dibloque P6 (n = 20; M1/M2 = 3; RAFT)

45 Se preparó copolímero de dibloque P6 de manera análoga a copolímero de dibloque P1, adaptándose sin embargo las cantidades usadas de ácido metacrílico y metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol)1000 de modo que la relación molar de ácido metacrílico con respecto a metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol) con igual peso molecular del copolímero de dibloque se encuentra en 3. El contenido en sólidos del polímero P6 asciende a aproximadamente el 40 % en peso.

50

1.7 Copolímero de dibloque P7 (n = 9; M1/M2 = 3; RAFT; H2O)

Se preparó copolímero de dibloque P7 de manera análoga a copolímero de dibloque P6, sin embargo usándose en lugar de metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol)1000 la correspondiente cantidad de metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol)400 (peso molecular promedio: 400 g/mol; ~9 unidades de óxido de etileno/molécula). El contenido en sólidos del polímero P7 se encuentra a su vez en aproximadamente el 40 % en peso.

55

1.8 Copolímero de dibloque P8 (n = 9; M1/M2 = 3; RAFT; EtOH)

Se preparó copolímero de dibloque P8 de manera análoga a copolímero de dibloque P7, sin embargo usándose en lugar de agua la correspondiente cantidad de etanol como disolvente. El contenido en sólidos del polímero P8 se encuentra igualmente en aproximadamente el 40 % en peso.

60

1.9 Resumen de polímeros

La tabla 1 proporciona un resumen de los polímeros preparados y usados a continuación.

65

Tabla 1: polímeros preparados

N.º	Estructura	n	M1/M2	Disolvente	Procedimiento de preparación
P1	dibloque	20	1	agua	RAFT
P2	estadística	20	1	agua	RAFT
P3	estadística	20	1	agua	PAE
P4	dibloque	9	1	agua	RAFT
P5	dibloque	9	1	etanol	RAFT
P6	dibloque	20	3	agua	RAFT
P7	dibloque	9	3	agua	RAFT
P8	dibloque	9	3	etanol	RAFT

2. Mezclas de mortero

5 2.1 Preparación

La mezcla de mortero usada para los fines de ensayo presenta la composición seca descrita en la tabla 2:

Tabla 2: Composición seca de mezcla de mortero

Componente	Cantidad [g]
Cemento (CEM I 42.5 N; Normo 4; que puede obtenerse por Holcim Schweiz)	750 g
Carga de piedra caliza	141 g
Arena 0-1 mm	738 g
Arena 1-4 mm	1107 g
Arena 4-8 mm	1154 g

10 Para el amasado de una mezcla de mortero se mezclaron en seco la arena, la carga de piedra caliza y el cemento durante 1 minuto en una mezcladora Hobart. En el intervalo de 30 segundos se añadió el agua de amasado (con respecto a la cantidad véase la tabla 3), a la que se añadió anteriormente el respectivo polímero (véase la tabla 3), y se mezcló durante aún otros 2,5 minutos. El tiempo de mezclado total en húmedo duró en cada caso 3 minutos.

15 2.2 Ensayos de mortero

Para la determinación de la acción de dispersión de los polímeros se midió en cada caso las dimensiones de la expansión (ABM) de mezclas de mortero amasadas en distintos tiempos. Las dimensiones de la expansión (ABM) del mortero se determinó de acuerdo con la norma EN 1015-3.

25 Además se determinó la influencia de los polímeros sobre el comportamiento de hidratación de composiciones de aglutinante mineral mediante medición del desarrollo de la temperatura temporal de mezclas de mortero tras el amasado con agua. La medición de la temperatura se realizó en condiciones adiabáticas con un elemento térmico como detector de la temperatura de manera en sí conocida. Todas las muestras se midieron en iguales condiciones. Como medida para el tiempo de solidificación se considera en el presente caso el tiempo pasado desde el amasado de la mezcla de mortero hasta la obtención del máximo de temperatura que se produce tras la fase de inducción o bien fase de reposo [t(TM)] (véase la figura 1).

30 3. Resultados del ensayo de mortero

La tabla 3 proporciona un resumen sobre los ensayos de mortero realizados (T1 - T12) y los resultados conseguidos a este respecto. El ensayo R es un ensayo blanco realizado para fines de comparación sin adición de un polímero.

35 Tabla 3: Resultados del ensayo de mortero

N.º	Polímero	Dosificación* [% en peso]	w/z**	ABM# [mm] tras				T (TM) [h:min]
				0 min	30 min	60 min	90 min	
R	-	-		< 120	n.m.	n.m.	n.m.	-
T1	P1	0,5	0,435	179	150	146	139	8:51

(continuación)

N.º	Polímero	Dosificación* [% en peso]	w/z**	ABM# [mm] tras				T (TM) [h:min]
				0 min	30 min	60 min	90 min	
T2	P2	0,5	0,435	126	116	n.m.	n.m.	10.10
T3	P3	0,5	0,435	128	124	121	n.m.	10:08
T4	P1	0,6	0,450	233	226	205	193	-
T5	P2	0,6	0,450	132	125	123	n.m.	-
T6	P3	0,6	0,450	136	130	130	127	-
T7	P1	0,5	0,450	225	148	131	n.m.	-
T8	P4	0,5	0,450	145	129	n.m.	n.m.	-
T9	P5	0,5	0,450	131	134	n.m.	n.m.	-
T10	P6	0,5	0,450	225	224	207	179	-
T11	P7	0,5	0,450	150	134	n.m.	n.m.	-
T12	P8	0,5	0,450	131	124	n.m.	n.m.	-

n.m. = no medible

* = proporción en peso de solución de polímero con respecto al contenido en cemento

** = relación en peso de agua con respecto a cemento

= dimensión de expansión de acuerdo con la norma EN 1015-3. El momento temporal "0 min" corresponde a la primera medición directamente tras el amasado de la muestra de mortero

5

Una comparación de los ensayos **T1** - **T3** muestra que con el polímero **P1** que se basa en una estructura de dibloque con iguales condiciones se consigue una acción de fluidificación más alta y continua durante más tiempo que con los polímeros **P2** y **P3** análogos sin embargo estructurados de manera estadística. La misma imagen se obtiene con una comparación de los ensayos **T4** - **T6**, que se realizaron con dosificación más alta así como contenido en agua más alto.

10

Además se produce el máximo de temperatura con el polímero **P1** ya tras 8:51 h, mientras que los máximos con el uso de los otros dos polímeros **P2** y **P3** se producen sólo aproximadamente 1:20 h más tarde. El polímero **P1** es más ventajoso por tanto en cuanto al retardo del desarrollo de la hidratación o bien del fraguado.

15

De los ensayos **T7** y **T8** se vuelve evidente que el polímero **P1** con las cadenas laterales más largas o bien un valor más grande para "n" (= número de unidades de óxido de etileno en unidad de monómero **M2**; n = 20 a **P1**) es más ventajoso con respecto a la acción de fluidificación en comparación con el polímero **P4**, que presenta cadenas laterales claramente más cortas (n = 9). Además resulta de la confrontación de los ensayos **T8** y **T9**, que el uso de agua (H₂O) como disolvente durante la polimerización es más ventajoso que el uso de etanol.

20

Los resultados correspondientes se encuentran también para los polímeros **P6** - **P8** usados en los ensayos **T10** - **T12**.

25

A partir de una comparación de los ensayos **T7** y **T10** puede concluirse además que la acción de fluidificación al inicio aproximadamente igual de fuerte del polímero **P6** con una relación de **M1/M2** = 3 puede mantenerse mejor durante el tiempo que con el polímero **P1**, que dispone de una relación de **M1/M2** = 1.

30

A partir de los resultados presentados puede concluirse por consiguiente que los polímeros de acuerdo con la invención son ventajosos en varios aspectos con respecto a polímeros conocidos. En particular pueden conseguirse con los polímeros de acuerdo con la invención ya en dosificaciones relativamente bajas altas acciones de dispersión y fluidificación, que pueden mantenerse también durante tiempo comparativamente largo en un nivel interesante para la práctica. Además son extraordinariamente ventajosos los polímeros de acuerdo con la invención también en cuanto a la problemática del retardo.

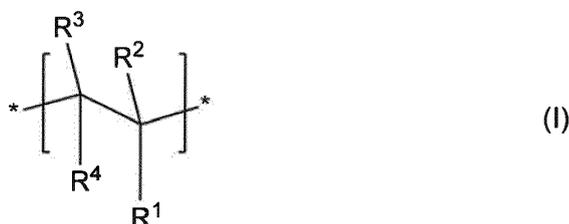
35

Las formas de realización descritas anteriormente han de entenderse sin embargo únicamente como ejemplos ilustrativos, que pueden modificarse en el contexto de la invención de manera discrecional.

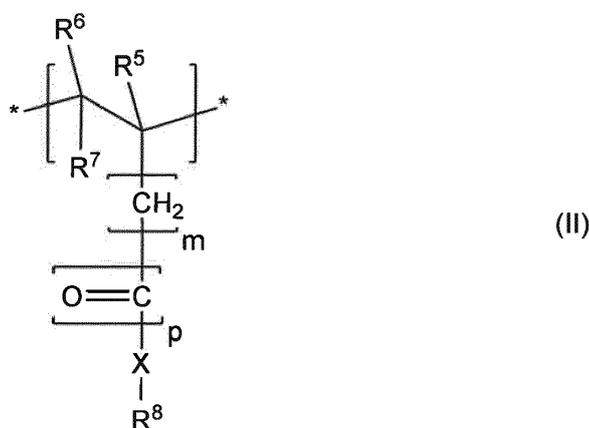
40

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de bloque, en particular para su uso como agente de dispersión para composiciones de aglutinante mineral, que comprende al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, donde el primer bloque **A** presenta una unidad de monómero **M1** de fórmula I,



10 y el segundo bloque B incluye una unidad de monómero **M2** de fórmula II



donde

15 R^1 , en cada caso independientemente entre sí, representa $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2\text{-OM}$, $-\text{O-PO(OM)}_2$ y/o $-\text{PO(OM)}_2$,
 R^2 , en cada caso independientemente entre sí, representa H o un grupo alquilo con 1 átomo de carbono,
 R^3 , R^5 y R^6 , en cada caso independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de
 20 carbono,
 R^4 y R^7 , en cada caso independientemente entre sí, representan H, $-\text{COOM}$ o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos
 de carbono,
 o donde R^1 con R^4 forma un anillo para dar $-\text{CO-O-CO-}$,
 M , independientemente entre sí, representa H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion
 metálico divalente o trivalente, o un ion amonio;
 25 es $m = 0, 1$ o 2 ,
 es $p = 0$ o 1 ,
 X , en cada caso independientemente entre sí, representa $-\text{O-}$ o $-\text{NH-}$,
 R^8 representa un grupo de fórmula $-\text{[AO]}_n\text{-R}^a$,

30 donde es A = alquileo C_2 a C_4 , R^a representa H, un grupo alquilo, grupo ciclohexilo o grupo alquilarilo C_1 a
 C_{20} ,
 y es $n = 2 - 250$, en particular $10 - 200$;

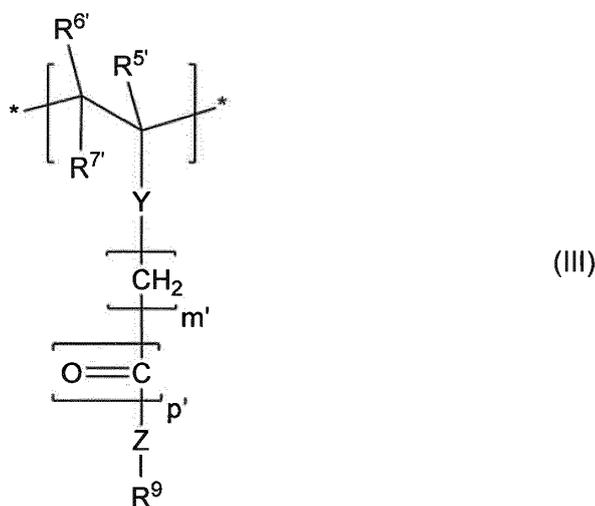
35 y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M2** en el primer bloque **A** es inferior al
 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M1**
 en el primer bloque **A** y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M1** en el segundo
 bloque **B** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las
 unidades de monómero **M2** en el segundo bloque **B**.

40 2. Copolímero de bloque según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el al menos un primer bloque **A**
 comprende 5 - 70, en particular 7 - 40, preferentemente 10 - 25 unidades de monómero **M1** y/o por que el al menos
 un segundo bloque **B** comprende 5 - 70, en particular 7-40, preferentemente 10 - 25, unidades de monómero **M2**.

3. Copolímero de bloque según al menos una de las reivindicaciones 1 - 2, **caracterizado por que** el primer bloque
A comprende 25 - 35 unidades de monómero **M1** y/o por que el al menos un segundo bloque **B** comprende 10 - 20

unidades de monómero **M2**.

4. Copolímero de bloque según al menos una de las reivindicaciones 1 - 3, **caracterizado por que** una relación molar de las unidades de monómero **M1** con respecto a las unidades de monómero **M2** en el intervalo de 0,5 - 6, en particular 0,7 - 4, preferentemente 0,9 - 3,8, más preferentemente 1,0 - 3,7 o 2 - 3,5.
5. Copolímero de bloque según al menos una de las reivindicaciones 1 - 4, **caracterizado por que** el primer bloque **A**, con respecto a todas las unidades de monómero en el primer bloque **A**, está constituido en al menos el 20 % en mol, en particular al menos el 50 % en mol, en especial al menos el 75 % en mol, especialmente al menos el 90 % en mol, por unidades de monómero **M1** de fórmula I y/o **por que** el segundo bloque **B**, con respecto a todas las unidades de monómero en el segundo bloque **B**, está constituido en al menos el 20 % en mol, en particular al menos el 50 % en mol, en especial al menos el 75 % en mol, especialmente al menos el 90 % en mol, por unidades de monómero **M2** de fórmula II.
6. Copolímero de bloque según al menos una de las reivindicaciones 1 - 5, **caracterizado por que** el copolímero de bloque comprende al menos otra unidad de monómero **MS**, que es en particular una unidad de monómero de fórmula III:



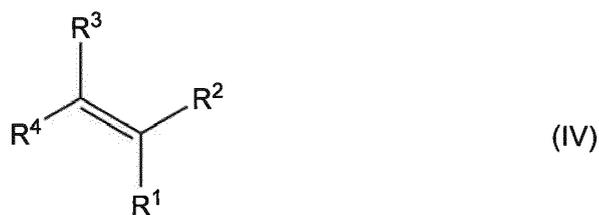
20 donde

- R^5 , R^6 , R^7 , m' y p' se definen tal como R^5 , R^6 , R^7 , m y p en la reivindicación 1;
 Y , en cada caso independientemente entre sí, representa un enlace químico o -O-;
 Z , en cada caso independientemente entre sí, representa un enlace químico, -O- o -NH-;
 R^9 , en cada caso independientemente entre sí, representa un grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo alquilarilo, grupo arilo, grupo hidroxialquilo o un grupo acetoxialquilo, en cada caso con 1 - 20 átomos de C.

7. Copolímero de bloque según al menos una de las reivindicaciones 1 - 6, **caracterizado por que** es $R^1 = \text{COOM}$; R^2 y R^5 , independientemente entre sí, representan H, -CH₃ o mezclas de los mismos; R^3 y R^6 , independientemente entre sí, representan H o -CH₃, preferentemente representan H; R^4 y R^7 , independientemente entre sí, representan H o -COOM, preferentemente representan H; y donde X en al menos el 75 % en mol, en particular en al menos el 90 % en mol, especialmente en al menos el 99 % en mol de todas las unidades de monómero **M2** representa -O-.
8. Copolímero de bloque según al menos una de las reivindicaciones 1 - 7, **caracterizado por que** es $n = 10 - 150$, en particular $n = 15 - 100$, preferentemente $n = 17 - 70$, en especial $n = 19 - 45$.
9. Copolímero de bloque según al menos una de las reivindicaciones 1 - 8, **caracterizado por que** se trata de un copolímero de dibloque, que está constituido por un bloque **A** y un bloque **B**.
10. Procedimiento para la preparación de un copolímero de bloque según al menos una de las reivindicaciones 1 - 9, que comprende una etapa

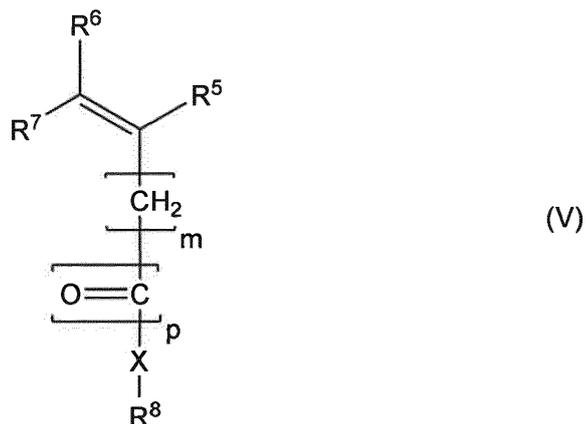
- a) de la polimerización de monómeros **m1** de fórmula IV

45



así como una etapa
b) de la polimerización de monómeros **m2** de fórmula V

5



donde $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, m, p$ y X se definen como en la reivindicación 1 y donde en la etapa a) una proporción igualmente existente de monómero **m2** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto al monómero **m1**, y en la etapa b) una proporción igualmente existente de monómero **m1** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto al monómero **m2**;
y donde las etapas a) y b) se realizan de manera temporalmente sucesiva, en sucesión discrecional.

10

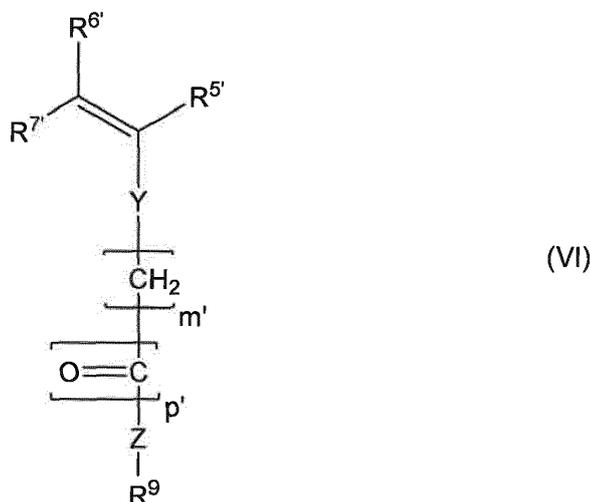
15 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** la polimerización se realiza mediante polimerización por adición, fragmentación, transferencia de cadena reversible (RAFT).

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 - 11, **caracterizado por que** la polimerización en la etapa a) se realiza hasta que hayan reaccionado o se hayan polimerizado del 75 - 95 % en mol, en particular del 80 - 92 % en mol, de los monómeros **m1** dispuestos de manera originaria y/o **caracterizado por que** la polimerización en la etapa b) se realiza hasta que hayan reaccionado o se hayan polimerizado del 75 - 95 % en mol, en particular del 80 - 92 % en mol, de los monómeros **m2** dispuestos originariamente.

20

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 - 12, **caracterizado por que** en la etapa a) y/o en la etapa b) se encuentra al menos otro monómero que puede polimerizarse ms, donde se trata en particular de un monómero de fórmula VI

25

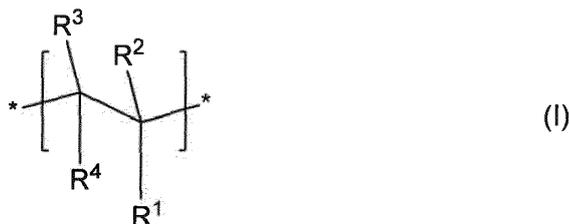


donde

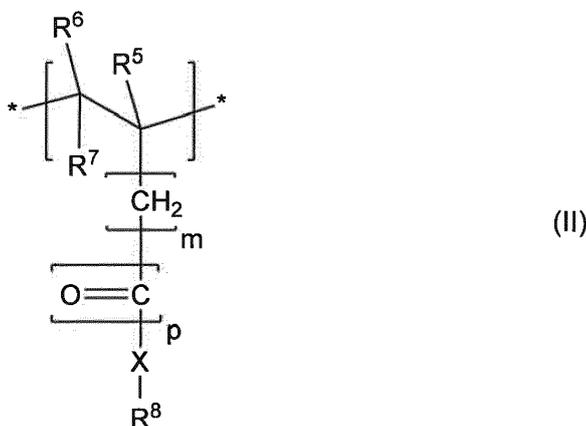
R^5 , R^6 , R^7 , R^9 , m' , p' , Y y Z se definen como en la reivindicación 6.

- 5 14. Uso de un copolímero de bloque como agente de dispersión para una composición de aglutinante mineral, en particular para la fluidificación, para la reducción de agua y/o para el alargamiento de la procesabilidad de una composición de aglutinante mineral, preferentemente de una composición de mortero u hormigón, donde el copolímero de bloque comprende al menos un primer bloque **A** y al menos un segundo bloque **B**, donde el primer bloque **A** presenta una unidad de monómero **M1** de fórmula I,

10



y el segundo bloque **B** incluye una unidad de monómero **M2** de fórmula II



15

donde

- 20 R^1 , en cada caso independientemente entre sí, representa $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2\text{-OM}$, $-\text{O-PO(OM)}_2$ y/o $-\text{PO(OM)}_2$,
 R^2 , R^3 , R^5 y R^6 , en cada caso independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,
 R^4 y R^7 , en cada caso independientemente entre sí, representan H, $-\text{COOM}$ o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,
 25 o donde R^1 con R^4 forma un anillo para dar $-\text{CO-O-CO-}$,
 M , independientemente entre sí, representa H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion metálico divalente o trivalente, un ion amonio o un grupo amonio orgánico;
 es $m = 0, 1$ o 2 ,
 es $p = 0$ o 1 ,
 30 X , en cada caso independientemente entre sí, representa $-\text{O-}$ o $-\text{NH-}$,
 R^8 representa un grupo de fórmula $-\text{[AO]}_n\text{-R}^a$,

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

y es $n = 2 - 250$, en particular $10 - 200$;

35

y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M2** en el primer bloque **A** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M1** en el primer bloque **A** y donde una proporción igualmente existente de unidades de monómero **M1** en el segundo bloque **B** es inferior al 25 % en mol, en particular es inferior igual al 10 % en mol, con respecto a todas las unidades de monómero **M2** en el segundo bloque **B**.

40

15. Composición de aglutinante mineral, en particular de una composición de mortero u hormigón, que contiene al menos un copolímero de bloque tal como se describe en una de las reivindicaciones anteriores.

16. Cuerpo moldeado, en particular una parte constituyente de una construcción, que puede obtenerse mediante curado de una composición de aglutinante mineral de acuerdo con la reivindicación 15 tras adición de agua.

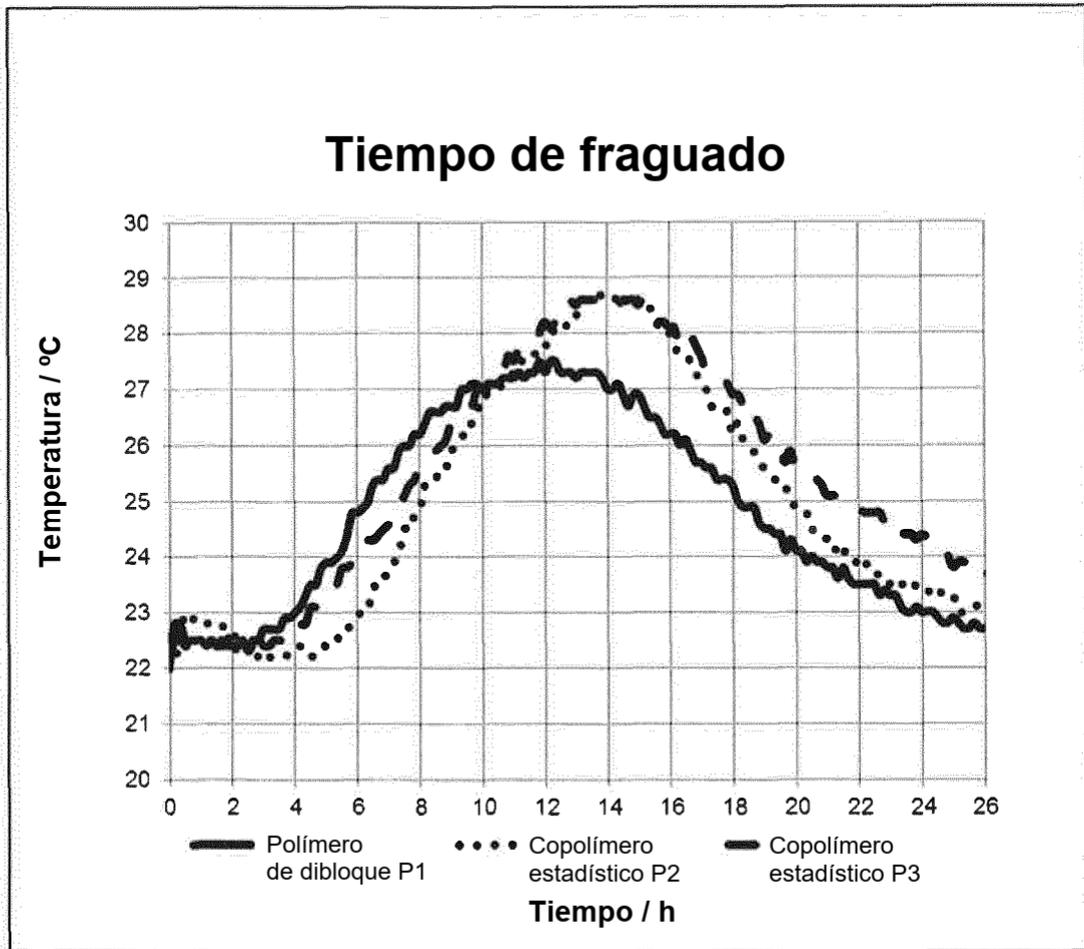


Fig. 1