



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 421**

51 Int. Cl.:
C08F 220/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08802307 .2**

96 Fecha de presentación : **18.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2193152**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2010**

54 Título: **Poli(carboxilato-éteres) como agentes dispersivos para formulaciones de pigmentos inorgánicos.**

30 Prioridad: **21.09.2007 DE 10 2007 045 230**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.10.2011

73 Titular/es: **CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED**
Citco Building Wickhams Cay
P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es: **Ahrens, Hendrik y**
Schaefer, Carsten

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 366 421 T3

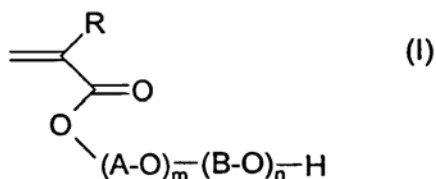
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Poli(carboxilato-éteres) como agentes dispersivos para formulaciones de pigmentos inorgánicos.

- 5 Son objeto del presente invento unos poli(carboxilato-éteres) así como su preparación y su utilización como agentes dispersivos para suspensiones de pigmentos inorgánicos, agentes plastificantes y fluidificantes para sistemas de cementos hidráulicos, hormigón, mortero, suspensiones de yeso y formulaciones de agentes aglutinantes de yeso y anhídrita, para masas cerámicas a base de arcillas, caolines, feldespatos y piedra cuarzosa y para preparaciones pigmentarias de pigmentos inorgánicos blancos y cromáticos en la industria de las pinturas y los barnices, en la industria del cuero y como agentes inhibidores de la formación de materiales calizos, como agentes dispersivos y secuestrantes en la industria de los agentes de lavado y limpieza y para el tratamiento del agua.
- 10 Las suspensiones de materiales sólidos contienen usualmente agentes dispersivos o fluidificantes para la licuación y el dispersamiento de los materiales sólidos inorgánicos. Tales materiales sólidos pueden ser cemento, yeso, semihidrato de yeso, cenizas volantes, caolín en la industria de la construcción, dióxido de titanio, carbonato de calcio, talco, sulfato de bario, sulfato de zinc, vanadato de bismuto, pigmentos de óxidos de hierro, dióxido de cromo, pigmentos de espinelas con cobalto y otros pigmentos cromáticos inorgánicos en la industria de las pinturas y los barnices. También a las masas
- 15 cerámicas de arcillas, caolines, feldespatos y piedra cuarzosa se les añaden agentes dispersivos en común con carbonato de sodio y/o vidrio soluble, con el fin de hacer posible la elaborabilidad y de prensar la pieza en bruto dentro del molde de yeso.
- 20 Para el dispersamiento de caolín, dióxido de titanio y carbonato de calcio se emplean usualmente polímeros de bajo peso molecular a base de ácido acrílico o de copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y sus sales de sodio, potasio o amonio.
- En la industria de la construcción se utilizan usualmente agentes fluidificantes para la licuación de los hormigones destinados a la producción de revestimientos de suelos, bloques de hormigón, para hormigón premezclado (transportable) y hormigón ligero.
- 25 El lignina-sulfonato de sodio es un agente fluidificante usual para el cemento en composiciones de materiales de construcción que fraguan hidráulicamente y para el semihidrato de yeso en revoques, masas de mortero de mampostería, travesaños y vigas de yeso y para pavimentos de anhídrita.
- El documento de solicitud de patente alemana DE-A-1238831 describe un agente dispersivo para el cemento, que se produce por condensación de derivados de ácidos naftaleno-sulfónicos y formaldehído.
- 30 El documento DE-A-1671017 describe la utilización de resinas de melamina que contienen grupos sulfónicos como agente de fluidez (fluidificante) para el hormigón.
- El documento DE-A-2948698 describe morteros hidráulicos para pavimentos, que contienen agentes fluidificantes sobre la base de productos de condensación de melamina y formaldehído y/o de condensados de formaldehído y naftaleno sulfonados y/o de lignina-sulfonatos, y cemento Portland, marga calcárea que contiene arcilla, así como los clínquer arcillosos y de cocción insuficiente, conjuntamente molidos como agentes aglutinantes.
- 35 El documento DE-A-3530258 describe la utilización de condensados solubles en agua de formaldehído y sales de sodio de ácidos naftaleno-sulfónicos como agentes aditivos para agentes aglutinantes inorgánicos y materiales de construcción. Estos agentes aditivos se describen para el mejoramiento de la capacidad para fluir de los agentes aglutinantes, tales como p.ej. cemento, anhídrita o yeso así como de los materiales de construcción producidos con ellos.
- 40 Junto a los agentes dispersivos puramente aniónicos, que en lo esencial contienen grupos de ácidos carboxílicos y de ácidos sulfónicos, se describen unos polímeros en forma de peine débilmente aniónicos, que usualmente son portadores de cargas eléctricas aniónicas en la cadena principal y contienen cadenas laterales de poli(alquilenglicoles) no iónicos.
- 45 El documento de solicitud de patente internacional WO-01/96007 describe estos agentes dispersivos y auxiliares de molienda débilmente aniónicos para suspensiones acuosas de materiales minerales, que se producen mediante polimerización catalizada por radicales de monómeros que contienen grupos vinilo y que como con uno de los componentes principales contienen grupos de poli(óxido de alquileo).
- 50 Los documentos DE-A-19513126 y DE-A-19834173 describen unos copolímeros constituidos sobre la base de ácidos dicarboxílicos insaturados y de éteres alquénlicos de oxi-alquilenglicoles, y su utilización como agentes aditivos para agentes aglutinantes hidráulicos, en particular para cemento.

- 5 El documento DE-A-10017667 describe la utilización de unos copolímeros similares con poliéteres funcionalizados con vinilo para la producción de preparaciones pigmentarias acuosas. Estos copolímeros se preparan mediante una polimerización catalizada por radicales de, entre otros compuestos, vinil-poli(alquilenglicol)-éteres y anhídrido de ácido maleico y otros monómeros, y son adecuados para el dispersamiento de pigmentos orgánicos e inorgánicos, materiales de carga y para la producción de concentrados, pastas y preparaciones de pigmentos.
- La misión de la adición de agentes fluidificantes en la industria de la construcción es o bien aumentar la plasticidad del hormigón o reducir la cantidad de agua necesaria para la mezcla constituida a base de un aglutinante de cemento, cenizas volantes y sustancias aditivas (áridos) en las mismas condiciones de elaboración.
- 10 El documento WO-99/010407 divulga un procedimiento para la preparación de copolímeros a base de un ácido (met)acrílico alcoxilado y de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.
- El documento de solicitud de patente europea EP-A-1 197 536 divulga unos copolímeros de injerto, que son utilizables como agentes dispersivos pigmentarios. Ellos se componen de una cadena principal hidrófoba, sobre la que se injerta un ácido (met)acrílico alcoxilado.
- 15 El documento EP-A-0 311 157 divulga unos copolímeros a base de un ácido (met)acrílico alcoxilado, de un ácido (met)acrílico y de derivados de estireno, que son utilizables como agentes dispersivos.
- Se ha puesto de manifiesto que los agentes fluidificantes constituidos sobre la base de lignina-sulfonatos, melamina-sulfonatos y poli(naftaleno-sulfonatos) son inferiores en su actividad a los copolímeros débilmente aniónicos, que contienen poli(alquilenglicol)-éteres. Estos copolímeros se designan en la industria de la construcción también como poli(carboxilato-éteres) (PCE). El folleto informativo "Modern Superplasticisers in Concrete Technology = superplastificantes modernos en la tecnología del hormigón), Enero de 2007" de la Verein Deutsche Bauchemie e.V., Frankfurt am Main, describe la utilización y las ventajas de estos poli(carboxilato-éteres).
- 20 Los poli(carboxilato-éteres) no solo dispersan a las partículas de pigmentos inorgánicos a través de una formación de cargas electrostáticas a causa de los grupos aniónicos (grupos carboxilatos, grupos sulfonatos) que están contenidos en la cadena principal, sino que adicionalmente estabilizan a las partículas dispersadas mediante efectos estéricos a causa de las cadenas laterales de poli(alquilenglicol)-éteres, que por absorción de moléculas de agua forman una capa protectora estabilizadora en torno a las partículas de pigmentos.
- 25 De esta manera o bien se puede reducir la cantidad necesaria de agua para el ajuste de una determinada consistencia en comparación con los agentes fluidificantes clásicos o sino que, por medio de la adición de los poli(carboxilato-éteres) se reduce la plasticidad de la mezcla húmeda de materiales de construcción, en un grado tal que se puede producir un hormigón espontáneamente solidificable en el caso de bajas relaciones de agua/cemento. También, la utilización de los poli(carboxilato-éteres) hace posible la producción de un hormigón premezclado, que permanece bombeable durante unos prolongados períodos de tiempo, o la producción de hormigones altamente resistentes mediante el ajuste de una baja relación de agua/cemento.
- 30 Por lo tanto, no es sorprendente que la industria siga dedicándose a la búsqueda de unos apropiados polímeros que se adecuen para su empleo como agentes licuadores de hormigón y como agentes dispersivos para pigmentos inorgánicos.
- 35 El documento WO-02/066528 describe uno de tales agentes dispersivos, que se adecua como agente auxiliar reductor de la cantidad de agua para el hormigón. En particular, para la producción del agente dispersivo se emplean unos macromonómeros, que están disponibles por alcoxilación de acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo en presencia de catalizadores de DMC (acrónimo de double metal cyanide = cianuro metálico doble).
- 40 Los documentos de patentes de los EE.UU. US 5777177 y US 5854386 describen la utilización de catalizadores de DMC para la alcoxilación de moléculas de partida.
- Fue misión del presente invento, por consiguiente, descubrir unos polímeros mejorados, que se adecuen para el empleo como agentes licuadores de hormigón y como agentes dispersivos para pigmentos inorgánicos.
- 45 Es objeto del invento la utilización de unos macromonómeros preparados con catalizadores de DMC para la preparación de poli(carboxilato-éteres) obtenibles por polimerización de los monómeros (A), (B) y (C),
siendo (A) un monómero de la fórmula (I)



en la que

- 5 **A** representa un alquileo de C₂ a C₄,
B representa un alquileo de C₂ a C₄ diferente de A,
R representa hidrógeno o metilo,
m representa un número de 1 a 500,
n representa un número de 1 a 500,

- 10 siendo (B) un monómero etilénicamente insaturado, que contiene por lo menos una función de ácido carboxílico,
y siendo (C) otro monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, que es diferente de (A) y (B).

La proporción ponderal de los monómeros es, de manera preferida, de 35 a 99 % para el macromonómero (A), de 0,5 a 45 % para el monómero (B), y de 0,5 a 20 % para el monómero (C).

- 15 Las unidades de óxidos de alquileo (A-O)_m y (B-O)_n pueden presentarse dispuestas o bien estadísticamente o, tal como en el caso de una forma preferida de realización, a modo de bloques. En una forma preferida de realización, (A-O)_m representa unidades de óxido de propileno y (B-O)_n representa unidades de óxido de etileno, o (A-O)_m representa unidades de óxido de etileno y (B-O)_n representa unidades de óxido de propileno, siendo la proporción molar de las unidades de óxido de etileno de manera preferida de 50 a 99 %, en particular de 60 a 99 %, de manera especialmente
20 preferida de 70 a 99 %, referida a la suma (como 100 %) de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno.

m es preferiblemente un número de 1 a 150, en particular de 2 a 10, **n** es preferiblemente un número de 3 a 300, en particular de 5 a 150. La suma de las unidades de óxidos de alquileo **n + m** está situada de manera preferida entre 2 y 500, de manera especialmente preferida entre 10 y 150.

- 25 La preparación conforme al invento de los macromonómeros (A) se realiza por reacción de ácidos insaturados conjugados o de derivados reactivos de éstos, tales como ésteres hidroxialquílicos insaturados conjugados, con óxidos de alquileo en presencia de los denominados catalizadores de DMC (catalizadores de cianuros metálicos dobles). Estos catalizadores tienen, por ejemplo, la fórmula general Zn₃[Co(CN)₆]₂·xZnCl₂·yH₂O·z·glima con **x** = de 0,2 a 3, **y** = de 1 a 10 y **z** = de 0,5 a 10, tal como se divulga en el documento de patente europea EP-B-0 555 053. Unos apropiados catalizadores de DMC son conocidos en la bibliografía también con otros ligandos de complejos. Su producción y su
30 composición se describen, entre otros documentos, en los EP-A-1 244 519, EP-A-0 761 708, EP-A-0 654 302 y EP-A-1 276 563. En particular, son apropiados los catalizadores de DMC que se describen en el Ejemplo 2 del documento EP-A-1 276 563.

- A los monómeros (B) pertenecen en particular unos monómeros monoetilénicamente insaturados. Ejemplos de ellos son ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 hasta 8 átomos de C, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido maleico y ácido fumárico.
35

- A los monómeros (C) pertenecen ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados y sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos, tales como ácido vinil-sulfónico, ácido alil-sulfónico, ácido metalil-sulfónico, ácido estireno-sulfónico, ácido 2-acriloxi-etano-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico, ácido vinil-fosfónico, ácido alil-fosfónico, ácido 2-acriloxi-etano-fosfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-fosfónico. Por lo
40 demás, a los monómeros (C) pertenecen monoalil-poli(alquilenglicoles). Un monómero (C) es soluble en agua.

El copolímero conforme al invento puede poseer unos usuales grupos situados en los extremos, que se forman mediante la iniciación de la polimerización catalizada por radicales o mediante reacciones de transferencia de cadenas o mediante reacciones de rotura de cadenas, por ejemplo un protón, un grupo a base de un agente iniciador por radicales o un grupo que contiene azufre a base de un reactivo de transferencia de cadenas.

- 45 Los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento poseen de manera preferida un peso molecular de 10³ g/mol a 10⁹ g/ml.

Una propiedad esencial, que distingue a los poli(carboxilato-éteres) de acuerdo con el invento, es que, en el caso de las cadenas laterales de poli(alquilenglicoles) del polímero no se trata de poli(etilenglicoles) o poli(propilenglicoles) puros.

En vez de esto, los poli(alquilenglicoles) son poli(alquilenglicoles) o bien estadísticos o a modo de bloques, a base de unidades de óxido de propileno y de óxido de etileno.

La preparación de los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se puede efectuar mediante una polimerización por radicales. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo de una manera continua, discontinua o semicontinua.

5 El poli(carboxilato-éter) conforme al invento es un polímero de cadena principal, y no es ningún producto de injerto.

La preparación de los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se hace posible tan solo mediante la utilización de monoésteres de ácido metacrílico de poli(alquilenglicoles) como monómeros (A), que se preparan mediante la catálisis con DMC. Los monómeros (A), que se habían preparado mediante otros procedimientos, poseen unos contenidos demasiado altos de diésteres de ácido metacrílico de poli(alquilenglicoles). Estos dimetacrilatos conducen, al realizarse la polimerización, a unas estructuras poliméricas reticuladas que, a causa de su alta viscosidad, no se pueden emplear en los sectores de uso que seguidamente se describen.

Los Ejemplos 6 y 7 muestran que el empleo de unos monómeros (A), que no se habían preparado mediante una catálisis con DMC, conduce a unos poli(carboxilato-éteres) inutilizables.

15 La reacción de polimerización se lleva a cabo de manera preferida como una polimerización por precipitación, una polimerización en emulsión, una polimerización en solución, una polimerización en masa (en sustancia) o una polimerización en gel. Es especialmente ventajosa para el perfil de propiedades de los copolímeros conformes al invento la polimerización en solución.

20 Como disolventes para la reacción de polimerización pueden servir todos los disolventes orgánicos o inorgánicos, que se comportan de un modo amplísimamente inerte en lo que respecta a las reacciones de polimerización catalizadas por radicales, por ejemplo acetato de etilo, acetato de n-butilo o acetato de 1-metoxi-2-propilo, así como alcoholes tales como p.ej. etanol, i-propanol, n-butanol, 2-etil-hexanol o 1-metoxi-2-propanol, y asimismo dioles tales como etilenglicol y propilenglicol. También se pueden utilizar cetonas tales como acetona, butanona, pentanona, hexanona y metil-etil-cetona, ésteres alquílicos de los ácidos acético, propiónico y butírico tales como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de amilo, éteres tales como tetrahidrofurano, dietil-éter y éteres monoalquílicos y éteres dialquílicos de etilenglicol y poli(etilenglicoles). Asimismo se pueden emplear disolventes aromáticos, tales como p.ej. tolueno, xileno o alquil-bencenos que hierven a temperaturas más altas. Asimismo es concebible el empleo de mezclas de disolventes, orientándose la elección del disolvente o de los disolventes hacia la finalidad de empleo del copolímero conforme al invento. Preferentemente encuentran utilización agua; alcoholes inferiores, de manera preferida metanol, etanol, los propanoles, iso-, sec.- y t-butanol, 2-etil-hexanol, butilglicol y butildiglicol, de manera especialmente preferida iso-propanol, t-butanol, 2-etil-hexanol, butilglicol y butildiglicol; hidrocarburos con 5 hasta 30 átomos de carbono y mezclas y emulsiones de los compuestos antes mencionados.

35 La reacción de polimerización se efectúa de manera preferida en el intervalo de temperaturas situadas entre 0 y 180 °C, de manera especialmente preferida entre 10 y 100 °C, tanto a la presión normal, como también bajo una presión aumentada o disminuida. Eventualmente, la polimerización se puede realizar también bajo una atmósfera de un gas protector, de manera preferida bajo nitrógeno.

40 Para el desencadenamiento de la polimerización se pueden utilizar rayos electromagnéticos ricos en energía, energía mecánica, o los usuales agentes iniciadores químicos de la polimerización, tales como peróxidos orgánicos, p.ej. peróxido de benzoilo, hidroperóxido de terc.-butilo, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de cumoilo, peróxido de dilauroilo (DLP), o agentes iniciadores azoicos tales como p.ej. azodiisobutironitrilo (AIBN), hidrocloreuro de azobisamidopropilo (ABAH) y 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo) (AMBN). Son asimismo apropiados unos compuestos peroxídicos inorgánicos, tales como p.ej. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o H_2O_2 , eventualmente en combinación con unos agentes de reducción (p.ej. hidrógeno-sulfito de sodio, ácido ascórbico, sulfato de hierro(II) o unos sistemas redox, que como componente reductor contienen un ácido sulfónico alifático o aromático (p.ej. ácido benceno-sulfónico o ácido tolueno-sulfónico).

45 Como agentes reguladores del peso molecular pasan a emplearse los compuestos usuales. Unos apropiados agentes reguladores conocidos son p.ej. alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol y alcoholes amílicos, aldehídos, cetonas, alquil-tioles tales como p.ej. dodecil-tiol, y terc.-dodecil-tiol, ácido tioglicólico, tioglicolato de isoocilo, 2-mercapto-etanol, ácido 2-mercapto-propiónico, ácido 3-mercapto-propiónico, y algunos compuestos halogenados, tales como p.ej. tetracloruro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.

50 Los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se administran para la finalidad designada de manera preferida en forma de una solución acuosa al 5 – 50 % y de manera especialmente preferida en forma de una solución acuosa al 20 hasta 45 % como agentes dispersivos, fluidificantes, secuestrantes o plastificantes.

Otra forma de presentación de los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento es la de polvos o granulados, que se producen por desecación de las soluciones de los poli(carboxilato-éteres) obtenibles después de la polimerización.

5 Los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se adecuan como agentes dispersivos y fluidificantes para materiales minerales, pigmentos inorgánicos, como agentes dispersivos para preparaciones pigmentarias, pastas de matización para pinturas de paredes, tintas de impresión, agentes dispersivos para dispersiones de pigmentos, p.ej. dióxido de titanio, carbonato de calcio, caolín, talco, dispersiones en la producción de materiales cerámicos, para la inhibición de la deposición de materiales calizos, como aditivos para agentes de limpieza, como agentes secuestrantes en las industrias textil, papelera y del cuero, y como agentes inhibidores de la deposición de materiales calizos para aguas industriales y en el tratamiento de aguas residuales.

10 Los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se adecuan como agentes plastificantes y fluidificantes para sistemas de cementos hidráulicos, tales como por ejemplo cemento Portland, marga calcárea, hormigón, mortero de pavimentos, suspensiones de yeso y formulaciones de anhidrita, yeso y agentes aglutinantes, para masas cerámicas a base de arcillas, caolines, feldspatos y piedra cuarzosa, estearato de calcio y las sales de ácidos grasos, difícilmente solubles en agua, de otros cationes bivalentes y plurivalentes.

15 Los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se adecuan además como agentes dispersivos y desfloculantes para pigmentos inorgánicos tales como por ejemplo dióxidos de titanio, sulfuros de zinc, óxidos de zinc, óxidos de hierro, magnetitas, óxidos de hierro y manganeso, óxidos de cromo, azul ultramarino, óxidos de antimonio y titanio con níquel o cromo, rutilos de manganeso y titanio, óxidos de cobalto, óxidos mixtos de cobalto y de aluminio, pigmentos en fases mixtas de rutilo, sulfuros de los elementos de las tierras raras, espinelas de cobalto con níquel y zinc, espinelas que se basan en hierro y cromo con cobre, zinc así como manganeso, vanadatos de bismuto así como pigmentos con diluyentes. En particular, se utilizan los pigmentos del Colour Index (C.I.) Pigment Yellow (amarillo) 184, Pigment Yellow 53, Pigment Yellow 42, Pigment Yellow Brown (pardo) 24, Pigment Red (rojo) 101, Pigment Blue (azul) 28, Pigment Blue 36, Pigment Green (verde) 50, Pigment Green 17, Pigment Black (negro) 11, Pigment Black 33 así como Pigment White (blanco) 6. Se utilizan preferiblemente con frecuencia también mezclas de pigmentos inorgánicos. Se utilizan asimismo con frecuencia mezclas de pigmentos orgánicos con pigmentos inorgánicos. Las dispersiones de pigmentos, que se han producido con ayuda de los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se pueden emplear como pastas de matización, suspensiones, dispersiones o preparaciones de pigmentos en la industria de las pinturas y los barnices, en la industria cerámica y, entre otras, también en las industrias textil y del cuero.

Una utilización especial la encuentran los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento como agentes dispersivos para pigmentos transparentes de óxidos de hierro, con los cuales se pueden producir barnices transparentes acuosos o que contienen disolventes, para el revestimiento de maderas.

30 Los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se emplean de manera preferida en una proporción de 0,01 a 15 % en peso, de manera más preferida de 0,1 a 5 % en peso, referida al peso de los pigmentos inorgánicos, en los que se incluyen agentes aglutinantes hidráulicos, hidratos de yeso (en la industria de la construcción) y los materiales minerales y pigmentos inorgánicos precedentemente descritos. En particular, para el dispersamiento de pigmentos inorgánicos en pinturas y barnices, concentrados de pigmentos, suspensiones espesas y preparaciones pigmentarias se emplea de 0,1 – 10 % en peso y de manera preferida de 0,3 – 5 % en peso, referido a los pigmentos inorgánicos.

40 Una forma especial de realización de los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento es la utilización como agentes dispersivos en pinturas en dispersión acuosas. Las pinturas en dispersión acuosas contienen diferentes pigmentos blancos, en particular dióxido de titanio, sulfato de bario y sulfito de zinc, pigmentos cromáticos tales como los que más arriba se han descrito, en particular pigmentos de óxidos de hierro, dióxido de cromo y pigmentos de espinelas con cobalto, materiales de carga, tales como un carbonato de calcio natural o precipitado, talco, caolín, polvo fino de cuarzo y otros pigmentos minerales. Como agentes aglutinantes para los pigmentos blancos y materiales de carga pasan a emplearse polímeros en emulsión. Estos polímeros en emulsión se componen usualmente de polímeros o copolímeros de estireno, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, diésteres de ácido maleico, acetato de vinilo, éster vinílico de ácido isodecanoico, éster vinílico de ácido neodecanoico, éster vinílico de ácido isononanoico, cloruro de vinilo, butadieno y otros monómeros olefínicamente insaturados. Otros agentes aglutinantes son dispersiones acuosas de resinas alquídicas, dispersiones de poliuretanos, vidrio soluble de potasio para pinturas y agentes colorantes con silicatos, dispersiones de resinas de siliconas y otras dispersiones acuosas de polímeros.

50 Usualmente, los policarboxilatos conformes al invento se añaden a la pintura acuosa en unas cantidades empleadas de 0,05 – 5 % en peso, referidas a los pigmentos y materiales de carga inorgánicos, y, en una forma ejecutada de manera preferente, en unas cantidades empleadas de 0,1 – 1 % en peso, referidas a los pigmentos y materiales de carga inorgánicos.

55 En aguas industriales y residuales, en las industrias textil, del cuero y papelera así como en los agentes limpiadores domésticos e industriales se emplean unos aditivos para la inhibición de la deposición de materiales calizos. Los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se adecuan como agentes dispersivos y secuestrantes para carbonatos y sulfatos de metales alcalino-térreos difícilmente solubles en agua. Unas cantidades empleadas apropiadas son las de 0,001 – 0,1 % en peso de poli(carboxilato-éteres) en aguas industriales y aguas residuales, o respectivamente las de

0,01 – 2 % en peso de poli(carboxilato-éteres) referidas a las industrias textil, del cuero y papelera o a los baños de uso empleados en el sector higiénico.

5 Los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento son adecuados en particular para la utilización en el tratamiento previo, el blanqueo, el desaprestado, el descrudado, la mercerización de materiales textiles, en particular de tejidos textiles a base de algodón, lino, lana y fibras sintéticas, y sus tejidos mixtos, así como para la tinción y el acabado (ennoblecimiento) de alta calidad de materiales textiles. En particular, en el tratamiento previo y el blanqueo, los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se adecuan para la inhibición de una deposición sobre el tejido y los elementos de máquinas.

10 Los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se adecuan igualmente para la producción de formulaciones de limpieza líquidas, que contienen agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos, correspondiendo al poli(carboxilato-éter) conforme al invento la misión de inhibir la formación de materiales calizos en el baño de uso. Ejemplos acerca de la utilización de los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento pueden ser agentes para el cuidado de los vehículos, agentes limpiadores industriales, agentes limpiadores para lecherías, agente limpiadores para carnicerías, agentes para el cuidado de suelos domésticos, agentes para la limpieza de vajillas, agentes de lavado domésticos líquidos y pulverulentos para materiales textiles, agentes limpiadores de sanitarios, agentes limpiadores de retretes y demás agentes limpiadores en el sector doméstico o en el sector industrial o profesional.

20 Usualmente, como agentes inhibidores de la deposición de materiales calizos se emplean polímeros de ácido acrílico, copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico, o compuestos formadores de quelatos tales como el ácido aminotriacético, tetraacetato de etilendiamina, ácido amino-tris-metilenfosfónico, ácido dietilentriamino-pentametilfosfónico, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y sus sales de sodio y potasio, que a causa de su carácter iónico son poco miscibles con sustancias tensioactivas. Por el contrario, los policarboxilatos conformes al invento se manifiestan por una buena compatibilidad con los agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos y por lo tanto son apropiados para la producción de formulaciones líquidas de agentes de limpieza.

25 Como un uso adicional de los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento como agentes dispersivos para medios abrasivos, p.ej. para el carburo de silicio entra en cuestión la rectificación química-mecánica (en inglés Chemical mechanical Planarization) de obleas de silicio.

30 Otros usos de los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento como agentes dispersivos y agentes inhibidores de la deposición de materiales calizos son los de formulaciones de agentes fitoprotectores, agentes lubricantes y refrigerantes en el tratamiento y la mecanización de metales, el tratamiento de aguas residuales, el transporte del petróleo, el craqueo (desdoblamiento) del petróleo y el tratamiento previo de materiales minerales.

35 Eventualmente, los poli(carboxilato-éteres) conformes al invento se formulan en combinación con otras sustancias que tienen actividad interfacial. La meta de esta combinación es un mejoramiento de las propiedades de la formulación de uso. Unas apropiadas sustancias con actividad interfacial pueden ser por ejemplo agentes aireadores de hormigón (formadores de poros de aire) y agentes humectantes en la industria de la construcción y otros aditivos humectantes y dispersivos en la industria de las pinturas y barnices y para preparaciones, suspensiones y dispersiones de pigmentos.

40 Así, las formulaciones de uso conformes al invento contienen, en formas de realización preferidas, eventualmente uno o varios agentes tensioactivos no iónicos tomados del conjunto de los alquilfenol- poli(alquilenglicol)-éteres, fenol-poli(etilenglicol)-éteres sustituidos con estireno, alquil-poli(etilenglicol)-éteres, compuestos etoxilados alquil-amínicos de alquil-aminas primarias con una longitud de cadena de carbonos de 8 hasta 22 átomos de C, ácido graso-poli(etilenglicol)-éteres, ácido graso-poliglicósidos, alquil-poli(alquilenglicol)-éteres de alcoholes de C₈-C₂₂, que se habían hecho reaccionar por bloques con óxido de etileno y óxido de propileno, compuestos etoxilados alquílicos cerrados por grupos extremos, de alcoholes de C₈-C₂₂, que se habían hecho reaccionar con óxido de etileno, y habían sido eterificados con cloruro de metilo, cloruro de butilo o cloruro de bencilo, polímeros de bloques de etilen-/propilenglicoles y poli(etilenglicol)-éteres de ésteres de sorbitán.

45 En otra forma preferida de realización, las formulaciones de uso conformes al invento contienen eventualmente uno o varios agentes tensioactivos aniónicos tomados del conjunto de las sales de sodio, potasio y amonio de ácidos grasos, alquil-benceno-sulfonatos de sodio, alquil-sulfonatos de sodio, olefina-sulfonatos de sodio, poli(naftaleno-sulfonatos de sodio), lignina-sulfonato de sodio, dialquil-difenil-éter-disulfonatos de sodio, alquil-sulfatos de sodio, potasio y amonio, alquil-poli(etilenglicol)-éter-sulfatos de sodio, potasio y amonio, alquilfenol-poli(etilenglicol)-éter-sulfatos de sodio, potasio y amonio, mono- y di-alquil-sulfosuccinatos de sodio, potasio y amonio y monoalquil-poli(oxietil)-sulfosuccinatos, así como alquil-poli(etilenglicol)-éter-(mono-, di- y triésteres de ácido fosfórico) y sus mezclas, y alquilfenol-poli(etilenglicol)-éter-(mono-, di- y triésteres de ácido fosfórico) y sus mezclas, así como sus sales de sodio, potasio y amonio, alquil-poli(etilenglicol)éter-ácidos carboxílicos y sus sales de sodio, potasio y amonio, semiésteres de ácido sulfúrico y ésteres de ácido fosfórico de compuestos etoxilados de fenoles sustituidos con estireno, fenol-poli(etilenglicol)-éter-ácidos carboxílicos sustituidos con estireno y sus sales de sodio, potasio y amonio, ácido graso-isetionatos de sodio, ácido graso-metil-tauridas de sodio, y ácido graso-sarcosidas de sodio.

En otra preferida forma de realización, las formulaciones de uso conformes al invento contienen eventualmente uno/a o varios/as disolventes, sustancias hidrótopas, agentes modificadores de la viscosidad o agentes retenedores de la humedad seleccionados entre el conjunto de los éteres de glicoles, en particular poli(etilenglicol)-éteres o poli(propilenglicol)-éteres con una masa molecular media comprendida entre 200 y 2.000 g/mol, mono-, di- o tri-(etilenglicol), mono-, di- o tri-(propilenglicol), poli(alquilenglicol)-éteres de metilo, etilo, propilo, butilo o de alquilos superiores con 1, 2, 3 o más unidades de etilenglicol o propilenglicol, tales como por ejemplo metoxipropanol, di(propilenglicol)-monometil-éter, tri(propilenglicol)-monometil-éter, etilenglicol-monobutil-éter, di(etilenglicol)-monobutil-éter, butil-poli(etilenglicol)-éteres, propil-poli(etilenglicol)-éteres, etil-poli(etilenglicol)-éteres, metil-poli(etilenglicol)-éteres, dimetil-poli(etilenglicol)-éteres, dimetil-poli(propilenglicol)-éteres, compuestos etoxilados de glicerol con un peso molecular de 200 a 20.000 g/mol, compuestos alcoxilados de pentaeritritol u otros productos de etoxilación y alcoxilación, y copolímeros estadísticos o de bloques, que se habían preparado mediante reacción por adición de óxido de propileno y/u óxido de propileno con alcoholes monovalentes y de valencia superior.

Otras sustancias orgánicas o hidrótopas solubles en agua, que se pueden combinar con los copolímeros conformes al invento y que eventualmente sirven también como disolventes, agentes conferidores de consistencia o aditivos de reología, son, por ejemplo, formamida, urea, tetrametil-urea, ϵ -caprolactama, glicerol, diglicerol, poligliceroles, N-metil-pirrolidona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, tioglicol, benceno-sulfonato de sodio, xileno-sulfonato de sodio, tolueno-sulfonato de sodio, cumeno-sulfonato de sodio, dodecil-sulfonato de sodio, benzoato de sodio, salicilato de sodio, butil-monoglicol-sulfato de sodio, derivados de gelatinas, derivados de celulosas tales como ejemplo metil-celulosas, éteres de hidroxietil-celulosas, éteres de metoxietil-celulosas, éteres de metoxipropil-celulosas, una poli(vinil-pirrolidona), un poli(alcohol vinílico), un poli(vinil-imidazol) y co- y terpolímeros a base de vinil-pirrolidona, acetato de vinilo y vinil-imidazol, pudiendo los polímeros con eslabones de acetato de vinilo ser sometidos a continuación a una saponificación para formar el alcohol vinílico.

Como otras sustancias aditivas usuales entran en cuestión agentes contra la sedimentación, agentes protectores frente a la luz, agentes antioxidantes, agentes desgasificadores/antiespumantes, agentes reductores de la espuma, materiales de carga, medios auxiliares de molienda, agentes estabilizadores de la viscosidad y aditivos que influyen favorablemente sobre la reología. Como agentes para la regulación de la viscosidad entran en cuestión p.ej. derivados de almidones y celulosas y agentes espesantes a base de uretanos etoxilados modificados para ser hidrófobos (HEUR, acrónimo de hydrophobmodifiziert ethoxylierte Urethane). Como agentes reguladores del pH pasan a emplearse bases y ácidos orgánicas/os o inorgánicas/os. Unas bases orgánicas preferidas son ciertas aminas tales como p.ej. etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, diisopropilamina, aminometilpropanol o dimetilaminometilpropanol. Unas bases inorgánicas preferidas son los hidróxidos de sodio, potasio o litio, o amoniaco.

Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1

35 Síntesis del macromonomero (A)

En un reactor a presión se disponen previamente 0,625 moles (90 g) de metacrilato de hidroxipropilo y 0,045 g de 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-óxido y 0,045 g del catalizador de DMC que se ha descrito en el documento EP-A-1 276 563. La mezcla se calienta bajo nitrógeno a una temperatura de 120 °C y se añade dosificadamente, a una presión de aproximadamente 3 bares, una cantidad de 36,3 g de óxido de propileno, de manera tal que se pueda evacuar el calor de reacción resultante. Después de haberse terminado la reacción del óxido de propileno, lo cual es reconocible por una disminución de la presión, se añaden dosificadamente de nuevo 330 g de óxido de etileno, de manera tal que se pueda evacuar el calor de reacción resultante. Después de la terminación de la reacción, que es reconocible por una disminución de la presión hasta la presión de partida, el producto se analiza mediante valoración del índice de OH, espectroscopia de RMN (resonancia magnética nuclear) y determinación de masas moleculares por GPC (cromatografía de penetrabilidad en gel).

Índice de OH en mg de KOH/g según la norma DIN 53240	Masa molecular Mn a partir del índice de OH en g/mol	RMN Relación molar de las señales de ^1H -RMN de doble enlace metacrílico : OP : OE : CH_2OH	Caracterización por GPC (GPC lipófila en THF con calibración por PEG)
74,3	755	1 : 2,1 : 12,3 : 1,03	Un pico principal > 90 % con un máximo a 1.700 g/mol

Por consiguiente, ha resultado un copolímero de bloques de éster de ácido metacrílico-(PO)₂(EO)₁₂-OH.

Ejemplo 2

Síntesis del macromonomero (A)

- 5 En un reactor a presión se disponen previamente 0,625 moles (90 g) de metacrilato de hidroxipropilo y 0,045 g de 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo y 0,045 g del catalizador de DMC que se ha descrito en el documento EP-A-1 276 563. La mezcla se calienta bajo nitrógeno a una temperatura de 110 °C y se añade dosificadamente, a una presión de aproximadamente 3 bares, una cantidad de 36,3 g de óxido de propileno, de manera tal que se pueda evacuar el calor de reacción resultante. Después de la terminación de la reacción del óxido de propileno, lo cual es reconocible por una
- 10 disminución de la presión, se añaden dosificadamente de nuevo 1.100 g de óxido de etileno, de manera tal que se pueda evacuar el calor de reacción resultante. Después de la terminación de la reacción, que es reconocible por una disminución de la presión hasta la presión de partida, el producto se analiza mediante valoración del índice de OH, espectroscopia de RMN, determinación de masas moleculares por GPC.

Índice de OH en de KOH/g según la norma DIN 53240	Masa molecular Mn a partir del índice de OH en g/mol	RMN Relación molar de las señales de ¹ H-RMN de doble enlace metacrílico : OP : OE : CH ₂ OH	Caracterización por GPC (GPC lipófila en THF con calibración con PEG)
28,8	1.947	1 : 2,1 : 40 : 1,15	Un pico principal > 90 % con un máximo a 1.700 g/mol

Por consiguiente, ha resultado un copolímero de bloques de éster de ácido metacrílico-(PO)₂(EO)₁₂-OH.

15 Ejemplo 3

Síntesis del poli(carboxilato-éter)

- 20 En un matraz de vidrio se disponen previamente bajo nitrógeno el macromonomero (A) del Ejemplo 1 (360 g), ácido metacrílico (40 g), un monoalil-poli(etilenglicol) (masa molecular = 250 g/mol) (22,3 g) y 1-dodecil-tiol (17,1 g) en 400 g de isopropanol. Luego, mediando agitación, se calienta a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, se añade dosificadamente en el transcurso de 1 hora el agente iniciador AMBN (9,15 g disueltos en 36,6 g de isopropanol). A continuación se agita todavía durante otras 5 horas a esta temperatura. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente el disolvente se elimina en vacío.

25

Ejemplo 4

Síntesis del poli(carboxilato-éter)

- 30 En un matraz de vidrio se disponen previamente bajo nitrógeno el macromonomero (A) del Ejemplo 2 (al 50 % en peso en agua, 432,6 g), ácido metacrílico (11,4 g), metalil-sulfonato de sodio (22,4 g) y ácido 2-mercapto-propiónico (1,6 g) en agua (198,3 g). Luego la mezcla de reacción se calienta a 75 °C y se añade dosificadamente persulfato de sodio (al 6,35 % en peso en agua, 34,4 g). Después de haberse completado la adición, se agita todavía durante una hora a 75 °C. Después de ello, se enfría hasta la temperatura ambiente y el valor del pH se ajusta a 5,5 con una solución de hidróxido de sodio (al 50 % en peso en agua).

35

Ejemplo 5

Síntesis del poli(carboxilato-éter)

- 40 En un matraz de vidrio se disponen previamente bajo nitrógeno el macromonomero (A) del Ejemplo 2 (al 50 % en peso en agua, 432,6 g), ácido metacrílico (54,1 g), metalil-sulfonato de sodio (22,4 g) y ácido 2-mercapto-propiónico (1,6 g) en agua (198,3 g). Luego la mezcla de reacción se calienta a 75 °C y se añade dosificadamente persulfato de sodio (al 6,35 % en peso en agua, 34,4 g). Después de haberse completado la adición, se agita todavía durante una hora a 75 °C.
- 45 Después de ello, se enfría hasta la temperatura ambiente y el valor del pH se ajusta a 6 con una solución de hidróxido de sodio (al 50 % en peso en agua).

45

Ejemplo 6

- 50 Ejemplo comparativo – síntesis de un poli(carboxilato-éter) con Bisomer PEM 6LD (monometacrilato de poli(etilenglicol), 6 unidades de OE, fabricante: Cognis).

- 55 En un matraz de vidrio, se disponen previamente bajo nitrógeno el Bisomer PEM 6LD (360 g), ácido metacrílico (40 g) y 1-dodecano-tiol (15,11 g) en 400 g de isopropanol. Luego se calienta mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, se añade dosificadamente en el transcurso de 1 hora el agente iniciador AMBN (14,33 g disueltos en 57,32 g de isopropanol). Ya poco tiempo después de haberse completado la adición del agente iniciador, se forma un gel viscoso, lo cual apunta a una fuerte reticulación del polímero.

Ejemplo 7

5 Ejemplo comparativo – síntesis de un poli(carboxilato-éter) con Bisomer PEM 6LD (monometacrilato de poli(etilenglicol), 6 unidades de OE, fabricante: Cognis)

10 En un matraz de vidrio, se disponen previamente bajo nitrógeno el Bisomer PEM 6LD (392 g), ácido metacrílico (8 g) y 1-dodecano-tiol (12,27 g) en 400 g de isopropanol. Luego se calienta mediando agitación a una temperatura de 80 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, se añade dosificadamente en el transcurso de 1 hora el agente iniciador AMBN (11,64 g disueltos en 46,6 g de isopropanol). Ya poco tiempo después de haberse completado la adición del agente iniciador, se forma un gel viscoso, lo cual apunta a una fuerte reticulación del polímero.

Ejemplos de uso

15 En los siguientes Ejemplos, los datos porcentuales representan tantos por ciento en peso, siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta.

Ejemplo de uso 1

Producción de una dispersión de dióxido de titanio

20 0,5 g de la solución acuosa del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 4 se disuelven previamente en 49,5 g de agua totalmente desalinizada y a continuación se dispersan en ella 150 g de dióxido de titanio (Hombitan® Titandioxid R 210, Sachtlegen Chemie GmbH) con un disco de engranajes disolvedor. La suspensión de pigmento resultante tiene una viscosidad Brookfield de 440 mPa·s (husillo 4, 100 rpm = revoluciones por minuto).

Ejemplo de uso 2

25 Producción de una dispersión de carbonato de calcio

30 0,5 g de la solución acuosa del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 4 se disuelven previamente en 49,5 g de agua totalmente desalinizada y a continuación se dispersan en ella 150 g de carbonato de calcio (Omyacarb® 2 GU, Omya AG)) con un disco de engranajes disolvedor. La suspensión de pigmento resultante tiene una viscosidad Brookfield de 240 mPa·s (husillo 4, 100 rpm).

Ejemplo de uso 3

35 Producción de una pintura en dispersión

40 124 g de agua totalmente desalinizada se disponen previamente y se disuelven en ella mediando agitación 2 g de un agente espesante a base de un metoxietil-éter de celulosa (Tylose® MH 10000 YP2, SE Tylose GmbH), 5 g de la solución acuosa conforme al invento del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 5, 2 g de un agente humectante (Genapol® ED 3060, Clariant International AG) y 2 g de un agente antiespumante y de desaireación (Antimussol® W-06, Clariant International AG). A continuación, se añaden en forma de polvo 220 g de dióxido de titanio (Titandioxid Kronos® 2169, Kronos Titan GmbH), 170 g de carbonato de calcio (Omyacarb® 5 GU, Omya AG), 40 g de talco (Plastorit® 00 Micro Talkum AT 1, Luzenac Naintsch) y 20 g de caolín (White Grown Clay, Omya AG) al baño de tratamiento de dispersamiento y se dispersan en él mediante un disco de corona dentada a 3.000 revoluciones por minuto. A continuación se añaden 2 g de una solución acuosa al 25 % de amoníaco (solución tamponadora), 12 g de butildiglicol (agente de coalescencia), 375 g de una dispersión de un polímero de acrilato puro (Mowilith® LDM 7714, Celanese Emulsions GmbH), 2 g de una solución de un biocida (Nipacide® BIT 10, Clariant International AG) y 4 g de un agente espesante de uretano etoxilado modificado para ser hidrófobo (Tafigel® PUR 40, Münzing GmbH), y se homogeneizan con bajos números de revoluciones, concretamente de 500 revoluciones por minuto con el disco de corona dentada. La resultante pintura en dispersión muestra una viscosidad de aproximadamente 110 Pa·s, después del almacenamiento a 50 60 °C es estable durante una semana y es bien extendible con brocha.

Ejemplo de uso 4

Producción de una preparación pigmentaria con rojo de óxido de hierro

70 partes	de C.I. Pigment Red 101 (Bayferrox® 130, Lanxess AG, componente A)
7 partes	de una solución acuosa del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 3 (componente B, agente dispersivo)
10 partes	de un agente retenedor de la humedad (Polyglykol 300, Clariant International AG, componente C)
0,2 partes	de un agente conservante (Nipacide® BIT 10, Clariant International AG, componente D)

- 0,5 partes de un agente antiespumante (Antimussol® W-06, Clariant International AG, componente E)
- 12,3 partes de agua totalmente desalinizada (componente F)

5 En un recipiente de molienda se disponen previamente y se mezclan los componentes (B), (C), (D), (E) y (F). A continuación, se añade el componente (A) pulverulento y se dispersa previamente con el aparato disolvedor. El dispersamiento fino se efectúa en un molino de perlas mediante perlas de óxidos mixtos de zirconio con el tamaño $d = 1$ mm, mediando enfriamiento. A continuación se separan los cuerpos de molienda y se aísla la preparación pigmentaria. La preparación pigmentaria se almacena durante una semana a 60 °C y se evalúa visualmente. La viscosidad de la preparación pigmentaria se mide con un viscosímetro digital de Brookfield modelo DV-II a 100 revoluciones por minuto con el husillo 4.

10 La preparación pigmentaria, después de un almacenamiento durante una semana a 60 °C, es líquida, homogénea y está exenta de espuma. La viscosidad de la preparación pigmentaria es de 2.400 mPa·s.

Ejemplo de uso 5

Producción de una preparación pigmentaria con negro de óxido de hierro

- 65 partes de C.I. Pigment Black 11 (Bayferrox® 316, Lanxess AG, componente A)
- 7 partes de una solución acuosa del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 3 (componente B, agente dispersivo)
- 10 partes de un agente retenedor de la humedad (Polyglykol 300, Clariant International AG, componente C)
- 0,2 partes de un agente conservante (Nipacide® BIT 10, Clariant International AG, componente D)
- 0,5 partes de un agente antiespumante (Antimussol® W-06, Clariant International AG, componente E)
- 12,3 partes de agua totalmente desalinizada (componente F)

15 La preparación pigmentaria se produce y ensaya tal como se ha descrito en el Ejemplo de uso 4. Después de un almacenamiento durante una semana a 60 °C, la preparación pigmentaria es líquida y homogénea y está exenta de espuma. La viscosidad de la preparación pigmentaria es de 3.400 mPa·s.

Ejemplo de uso 6

20 Producción de una preparación pigmentaria con un pigmento transparente de rojo de óxido de hierro.

- 30 partes de C.I. Pigment Red 101 (Sicotrans® Red L 2715 D, BASF AG, componente A)
- 6 partes de una solución acuosa del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 3 (componente B, agente dispersivo)
- 10 partes de un agente retenedor de la humedad (Polyglykol 300, Clariant International AG, componente C)
- 0,2 partes de un agente conservante (Nipacide® BIT 10, Clariant International AG, componente D)
- 0,5 partes de un agente antiespumante (Antimussol® W-06, Clariant International AG, componente E)
- 53,3 partes de agua totalmente desalinizada (componente F)

25 La preparación pigmentaria se produce y ensaya tal como se ha descrito en el Ejemplo de uso 4. Después de un almacenamiento durante una semana a 60 °C, la preparación pigmentaria es líquida y homogénea y está exenta de espuma. La viscosidad de la preparación pigmentaria es de 80 mPa·s.

Ejemplo de uso 7

30 Producción de una preparación pigmentaria con un pigmento transparente de amarillo de óxido de hierro.

- 30 partes de C.I. Pigment Yellow 42 (Sicotrans® Yellow L1918, BASF AG, componente A)
- 6 partes de una solución acuosa del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 3 (componente B, agente dispersivo)
- 10 partes de un agente retenedor de la humedad (Polyglykol 300, Clariant International AG, componente C)
- 0,2 partes de un agente conservante (Nipacide® BIT 10, Clariant International AG, componente D)
- 0,5 partes de un agente antiespumante (Antimussol® W-06, Clariant International AG, componente E)
- 53,3 partes de agua totalmente desalinizada (componente F)

La preparación pigmentaria se produce y ensaya tal como se ha descrito en el Ejemplo de uso 4. Después de un almacenamiento durante una semana a 60 °C, la preparación pigmentaria es líquida y homogénea y está exenta de espuma. La viscosidad de la preparación pigmentaria es de 110 mPa·s.

Ejemplo de uso 8

5

Producción de un mortero de cemento

900 g de un cemento Portland se argamasan de un modo adaptado a las normas con 2.700 g de una arena normalizada (porción gruesa : porción fina = 2:1) y con 450 g de agua, que contiene el poli(carboxilato-éter) conforme al invento en una forma previamente disuelta. En el caso de un empleo de 0,25 % de un poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 5, referido al cemento Portland (2,25 g de sustancia activa) el mortero de cemento es todavía capaz de fluir incluso después de 90 minutos. El mortero de cemento sin ningún poli(carboxilato-éter) ya es rígido e incapaz de fluir inmediatamente después de la producción.

Nuevos Ejemplos:

15

Ejemplo de uso 9

Producción de un agente limpiador universal

20

10 g de la solución acuosa del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 3,

25

10 g de un isotridecil-poli(etilenglicol)-éter con 8 moles de óxido de etileno (Genapol® X 080, Clariant International AG), 20 g de un mono-/diéster con ácido fosfórico de un alquil-poli(etilenglicol)-éter con 6 moles de óxido de etileno (Hostaphat® 1306, Clariant International AG), 2 g de una solución acuosa al 25 % de amoníaco y 168 g de agua totalmente desalinizada se mezclan en un vaso de boca ancha. La solución tiene un valor del pH de aproximadamente 5, es estable y líquida a la temperatura ambiente y es apropiada como un agente limpiador universal para superficies duras.

Ejemplo de uso 10

30

Producción de una preparación pigmentaria con un pigmento transparente de amarillo de óxido de hierro

- 50 partes de C.I. Pigment Yellow 42 (Sicotrans® Yellow L1918, BASF AG, componente A)
- 8 partes de una solución acuosa del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 3 (componente B, agente dispersivo)
- 10 partes de un agente retenedor de la humedad (Polyglykol 300, Clariant International AG, componente C)
- 0,2 partes de un agente conservante (Nipacide® BIT 10, Clariant International AG, componente D)
- 0,5 partes de un agente antiespumante (Antimussol® W-06, Clariant International AG, componente E)
- 31,3 partes de agua totalmente desalinizada (componente F)

La preparación pigmentaria se produce y ensaya tal como se ha descrito en el Ejemplo de uso 4. Después de un almacenamiento durante una semana a 60 °C, la preparación pigmentaria es líquida y homogénea y está exenta de espuma. La viscosidad de la preparación pigmentaria es de 240 mPa·s.

35

Ejemplo de uso 11

Producción de una preparación pigmentaria con un pigmento transparente de rojo de óxido de hierro

- 50 partes de C.I. Pigment Red 101 (Sicotrans® Red L 2715 D, BASF AG, componente A)
- 8 partes de una solución acuosa del poli(carboxilato-éter) del Ejemplo 3 (componente B, agente dispersivo)
- 10 partes de un agente retenedor de la humedad (Polyglykol 300, Clariant International AG, componente C)
- 0,2 partes de un agente conservante (Nipacide® BIT 10, Clariant International AG, componente D)
- 0,5 partes de un agente antiespumante (Antimussol® W-06, Clariant International AG, componente E)
- 31,3 partes de agua totalmente desalinizada (componente F)

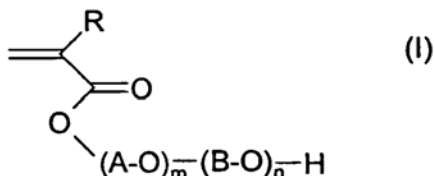
40

La preparación pigmentaria se produce y ensaya tal como se ha descrito en el Ejemplo de uso 4. Después de un almacenamiento durante una semana a 60 °C, la preparación pigmentaria es líquida y homogénea y está exenta de espuma. La viscosidad de la preparación pigmentaria es de 2.500 mPa·s.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de macromonómeros preparados con catalizadores de DMC para la preparación de poli(carboxilato-éteres), obtenibles por polimerización de los monómeros (A), (B) y (C),

siendo (A) un monómero de la fórmula (I)



5

en la que

A representa un alquileo de C₂ a C₄,
B representa un alquileo de C₂ a C₄ diferente de A,
R representa hidrógeno o metilo,
m representa un número de 1 a 500,
n representa un número de 1 a 500,

10

siendo (B) un monómero etilénicamente insaturado, que contiene por lo menos una función de ácido carboxílico,

15

siendo (C) otro monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, diferente de (A) y (B).

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que proporción ponderal del monómero (A) es de 35 a 99 %.

3. Utilización de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 2, en la que la proporción ponderal del monómero (B) es de 0,5 a 45 %.

20

4. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la proporción ponderal del monómero (C) es de 0,5 a 20 %.

5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, conteniendo el compuesto de la fórmula I unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno, y siendo la proporción molar de las unidades de óxido de etileno de 50 a 99 % referida a la suma (como 100%) de las unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno.

25

6. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, siendo **m** un número de 1 a 150.

7. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, siendo **n** un número de 3 a 300.

8. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, estando situada la suma de las unidades de óxidos de alquileo **n + m** entre 2 y 500.

30

9. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, siendo preparados los macromonómeros (A) por reacción de ácidos insaturados conjugados o de derivados reactivos, tales como ésteres hidroxialquílicos insaturados conjugados, con óxidos de alquileo en presencia de catalizadores de la fórmula $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{ZnCl}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O} \cdot z \text{glima}$ con **x** = de 0,2 a 3, **y** = de 1 a 10 y **z** = de 0,5 a 10.

10. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, estando seleccionados los monómeros (B) entre ácidos mono- y di-carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 hasta 8 átomos de C.

35

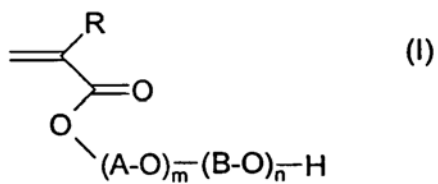
11. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, estando seleccionados los monómeros (C) entre el conjunto que se compone de ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados y sus sales, ácidos fosfónicos y sus sales y monoalil-poli(alquilenglicoles).

12. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, poseyendo los poli-(carboxilato-éteres) conformes al invento un peso molecular de 10³ g/mol a 10⁹ g/mol.

40

13. Poli(carboxilato-éteres), que contienen unidades estructurales de los macromonómeros (A), (B) y (C)

siendo (A) un monómero de la fórmula (I)



en la que

- 5 **A** representa un alquileo de C₂ a C₄,
B representa un alquileo de C₂ a C₄ diferente de A,
R representa hidrógeno o metilo,
m representa un número de 1 a 500,
n representa un número de 1 a 500,

10

y (A) se prepara con ayuda de catalizadores de DMC,

- (B) es un monómero etilénicamente insaturado, que contiene por lo menos una función de ácido carboxílico,
 (C) es otro monómero etilénicamente insaturado, diferente de (A) y (B).