

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 210**

51 Int. Cl.:

B01J 2/00 (2006.01)

B01J 2/30 (2006.01)

C01G 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02704806 .5**

96 Fecha de presentación: **12.02.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1365856**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2003**

54 Título: **PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS QUE COMPRENEN UN IÓN METÁLICO.**

30 Prioridad:
12.02.2001 US 781475

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2011

73 Titular/es:
RHODIA CHIMIE
26, QUAI ALPHONSE LE GALLO
92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX, FR

72 Inventor/es:
ANTHONY, Olivier;
GERARDIN, Corine;
CADENA, Nathalie y
LABEAU, Marie-Pierre

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 368 210 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

Preparación de partículas que comprenden un ion metálico.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de partículas minerales por hidrólisis de un compuesto que comprende uno o varios cationes metálicos, así como las partículas así obtenidas.

5 En numerosos sectores, se utilizan compuestos en forma de sólidos divididos, estando estos últimos en forma seca, o también en forma de dispersiones. Es por ejemplo el caso en el sector de las formulaciones fitosanitarias en el que ciertos pesticidas tienen partículas minerales, como el hidróxido de cobre, fungicida, que entra en la composición del "caldo bordelés" ("*bouillie bordelaise*"). También en este sector, las formulaciones fitosanitarias pueden comprender elementos nutritivos, en la forma de metales. Se puede dar también el caso en el sector de los pigmentos, que utilizan óxidos o hidróxidos de tierras raras.

Uno de los problemas encontrados es poder disponer de partículas que comprendan uno o varios metales, que sean estables químicamente cuando se encuentren en forma de polvo, pero que permanezcan así cuando se encuentren en forma de dispersión. A este respecto, es interesante citar de nuevo el caso del cobre. Así, la dificultad con este compuesto es que el hidróxido, ante todo es relativamente difícil de volver a poner en dispersión. Además, presenta el inconveniente de no ser estable químicamente con el tiempo. En efecto, el hidróxido de cobre se deshidrata más o menos rápidamente en óxido de cobre. Por otro lado, el control ejercido sobre el crecimiento de las partículas de hidróxido de cobre, después de su síntesis, está lejos de ser eficaz. Por consiguiente, la distribución de los tamaños de partículas está muy extendida, lo que puede representar un inconveniente para la utilización de dichas partículas. Esta es una de las razones por las que el "caldo bordelés" se vende frecuentemente en el comercio en forma de polvo y no de suspensión; los polvos se pueden almacenar.

El documento EP-A-0395243 describe un procedimiento de preparación de partículas minerales mediante la complejación de un precursor con la ayuda de un polímero.

Las partículas deben estar igualmente en condiciones de poder dispersarse fácilmente, de formar dispersiones suficientemente estables, especialmente que no se decanten durante el almacenamiento o durante su utilización.

25 La presente invención tiene por objeto proponer partículas en forma seca o dispersada, que sean estables químicamente en estas dos formas, que sean fácilmente dispersables en medio acuoso, y que puedan formar dispersiones que no se decanten en el almacenaje.

Estos y otros fines son alcanzados por la presente invención que tiene por primer objetivo un procedimiento de preparación de partículas que comprenden al menos un ion metálico, en el que se llevan a cabo las siguientes etapas:

- 30 a) se pone en solución o en dispersión acuosa al menos un precursor que comprende al menos un catión metálico;
- b) se efectúa eventualmente una hidrólisis parcial de dicho precursor,
- 35 c) se pone en contacto el precursor resultante de la etapa a) o el precursor eventualmente hidrolizado resultante de la etapa b), con al menos un copolímero peine hidrosoluble que consta o de un esqueleto aniónico complejante y cadenas laterales hidrófilas estabilizantes, o de un esqueleto hidrófilo neutro estabilizante y cadenas laterales aniónicas complejantes, es decir con al menos uno de los dos copolímeros mencionados, asociado al menos a un polímero hidrófilo aniónico complejante;
- d) se efectúa una hidrólisis parcial o total del producto obtenido durante la etapa c).

40 La presente invención tiene también por objeto las partículas susceptibles de ser obtenidas llevando a cabo el procedimiento según la invención y cuyo tamaño medio está comprendido entre 2 y 500 nm.

Una de las ventajas de la presente invención es que el procedimiento permite controlar eficazmente el crecimiento de las partículas.

45 Por otra parte, a causa de su procedimiento de preparación, las partículas obtenidas son fácilmente redispersables. En efecto, el revestimiento polimérico que presentan tiene como consecuencia facilitar la puesta de nuevo en suspensión de dichas partículas.

Pero otras ventajas y características de la presente invención aparecerán más claramente tras la lectura de la descripción y de los ejemplos que siguen.

Así como se ha indicado antes, la presente invención tiene ante todo por objeto un procedimiento de preparación de partículas que comprenden al menos un ion metálico, que comprende las siguientes etapas:

- 50 a) se pone en solución o dispersión acuosa al menos un precursor que comprende un catión metálico;

b) se efectúa eventualmente una hidrólisis parcial de dicho precursor,

c) se pone en contacto el precursor resultante de la etapa a) o el precursor eventualmente hidrolizado resultante de la etapa b), con al menos un copolímero peine hidrosoluble que consta o de un esqueleto aniónico complejante y cadenas laterales hidrófilas estabilizantes, o de un esqueleto hidrófilo neutro estabilizante y cadenas laterales aniónicas complejantes, es decir con al menos uno de los dos copolímeros mencionados, asociado al menos a un polímero hidrófilo aniónico complejante;

d) se efectúa una hidrólisis parcial o total del producto obtenido durante la etapa c).

Ante todo, el precursor comprende al menos un catión metálico que se elige más particularmente entre los metales de las columnas IIIA, IVA, VIII, IB, IIB, IIIB y VB de la tabla periódica, los lantánidos, los actínidos. Se aclara que la tabla periódica es la que aparece en el boletín de las sociedades químicas de Francia de enero de 1966.

Según un modo de realización particular de la invención, el catión metálico se elige entre el titanio, el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, el aluminio, el cinc, el oro, la plata, el platino, el cerio, el lantano, el itrio, el iridio, el rutenio, el rodio, el osmio, el paladio. Estando presentes estos cationes solos o en mezclas. Obsérvese que no es imposible utilizar uno o varios precursores mixtos y/o una mezcla de varios precursores que no comprendan más que un catión.

Una primera variante de la invención consiste en utilizar el precursor en la forma de una solución acuosa. En tal caso, el precursor se utiliza en forma de una sal hidrosoluble. Con preferencia, la sal mencionada se elige entre los nitratos, los sulfatos, los cloruros, los fosfatos, o sus mezclas. Se puede elegir igualmente la sal o las sales entre los complejantes no poliméricos como los citratos, los lactatos o sus mezclas.

Una segunda variante de la invención, consiste en utilizar el precursor mencionado en la forma de una suspensión acuosa. Con preferencia, las partículas mencionadas son sólidos en suspensión. Según esta variante, el precursor puede estar constituido por partículas, agregados de partículas, o también por su combinación.

Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, los partículas o los agregados de partículas tienen un tamaño medio inferior o igual a 100 nm, más particularmente comprendido entre 2 y 100 nm, y con preferencia comprendido entre 2 y 90 nm. El tamaño medio de las partículas/agregados se mide por difusión dinámica de la luz.

Además, estas partículas y/o agregados de partículas comprenden más particularmente un hidróxido, un oxohidróxido, una sal hidrosoluble parcialmente hidrolizada de catión metálico, solos o en mezclas, eventualmente combinados con un óxido de catión metálico. Se consideran también diversas posibilidades, desde la presencia de un catión metálico presente bajo una forma, hasta la presencia de varios cationes bajo formas diferentes.

Tales partículas se pueden obtener utilizando procedimientos conocidos por los expertos en la técnica.

El medio acuoso en el que están las sales o partículas, agregados de partículas, sales hidrosolubles, o sus combinaciones, es, con preferencia, el agua. Nótese que se prevé utilizar un medio acuoso que comprende al menos un disolvente miscible con el agua. A título ilustrativo, se pueden citar especialmente los alcoholes inferiores (es decir los que comprenden un radical hidrocarbonado de C₁-C₄) como el etanol o el alcohol isopropílico

Una vez que se ha realizado la puesta en suspensión/solución, un modo de realización particularmente ventajoso de la presente invención consiste en llevar a cabo una hidrólisis parcial del precursor.

Generalmente, esta hidrólisis, si se efectúa, se realiza en presencia de una base elegida entre los hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos y el amoníaco.

De forma ventajosa, la base se elige más particularmente entre el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de calcio, el amoníaco, solos o en mezclas.

Esta hidrólisis parcial, en general se lleva a cabo añadiendo a la solución/dispersión, la base neutralizante.

Los contenidos de la base empleada se detallarán a continuación.

Esta operación, cuando tiene lugar, se realiza, de manera clásica con agitación.

Según una característica importante del procedimiento de la invención, a continuación se pone en contacto el precursor obtenido después de la puesta en solución / dispersión descrita en la etapa a), o el precursor parcialmente hidrolizado resultante de la etapa b), con al menos un copolímero peine hidrosoluble que consta o de un esqueleto aniónico complejante y cadenas laterales hidrófilas estabilizantes, o de un esqueleto hidrófilo neutro estabilizante y cadenas laterales aniónicas complejantes, es decir con al menos uno de los dos copolímeros mencionados, asociado al menos a un polímero hidrófilo aniónico complejante.

Se hace remarcar que el término complejante no cubre solamente una formación de complejos en el sentido estricto (orbitales electrónicos compartidos) sino que se entiende que cubre también los enlaces de tipo iónico.

De manera particularmente ventajosa, el polímero utilizado durante la etapa c) presenta una masa molecular en peso (Mw) comprendida entre 2000 y $5 \cdot 10^5$ g/mol, con preferencia comprendida entre 3000 y 10^5 g/mol. La masa molar en peso se mide habitualmente mediante cromatografía por permeación de gel (GPC - patrón de polietilenglicol).

5 Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, los polímeros, ya sean copolímeros peines o polímeros hidrófilos, utilizados en el procedimiento según la invención, se eligen entre los polímeros que dan una solución transparente en el agua a la temperatura más baja de realización del procedimiento a la que se somete dicho polímero (o dichos polímeros peine e hidrófilo); el contenido ponderal de polímeros en la solución es de 50 % en peso.

10 Un primer modo de realización de la invención consiste en utilizar al menos un copolímero peine hidrosoluble que consta de un esqueleto aniónico complejante y cadenas laterales hidrófilas estabilizantes, que son con preferencia cadenas hidrófilas no iónicas. Según un modo preferido de realización de la invención, el copolímero peine hidrosoluble consta de un esqueleto hidrófilo aniónico complejante.

Con preferencia se utiliza un copolímero que consta de una fracción en peso de cadenas laterales hidrófilas no iónicas más grande que la fracción en peso de monómero iónico complejante.

El esqueleto aniónico complejante se obtiene más particularmente a partir de monómeros elegidos entre:

- 15
- los ácidos mono- o poli- carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica, y al menos 3 a 10 átomos de carbono; los derivados N-sustituidos de tales ácidos; los monoésteres de ácidos policarboxílicos, que comprenden al menos una insaturación etilénica;
 - los ácidos vinil-carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos;
- 20
- los aminoácidos que comprenden una o varias insaturaciones etilénicas; solos o en mezclas, sus precursores, sus homólogos sulfónicos o fosfónicos, fosfóricos así como los macromonómeros que se derivan de tales monómeros; pudiendo estar los monómeros o macromonómeros bajo la forma de sales.

A título de ejemplos de monómeros aniónicos, se pueden citar sin intención de limitarse a ellos:

- 25
- el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido maleico, el ácido acrilamido glicólico, el ácido 2-propeno-1-sulfónico, el ácido metalil-sulfónico, el ácido estireno-sulfónico, el ácido α -acrilamido-metilpropano-sulfónico, el metacilato de 2-sulfoetileno, el ácido sulfopropil-(met)acrílico, el ácido bis-sulfopropil-acrílico, el ácido bis-sulfopropil-metacrílico, el ácido sulfatoetil-metacrílico, el monoéster fosfato de ácido hidroxietil-metacrílico, así como las sales de metal alcalino, como el sodio, el potasio, o las sales de amonio;
- 30
- el ácido vinil-sulfónico, el ácido vinilbenceno-sulfónico, el ácido vinil-fosfónico, el ácido viniliden-fosfórico, el ácido vinil-benzoico, así como las sales de metal alcalino, como el sodio, el potasio, o las sales de amonio;
 - la N-metacriloil-alanina, la N-acriloil-hidroxi-glicina;
- solos o en mezclas, así como los macromonómeros que se derivan de tales monómeros.

35 Se debe observar, como se ha indicado antes, que no se saldría del marco de la presente invención el utilizar monómeros precursores de los que se acaban de citar. En otros términos, estos monómeros presentan motivos que, una vez incorporados a la cadena polimérica, pueden ser transformados, especialmente por un tratamiento químico tal como la hidrólisis, para volver a dar las especies aniónicas citadas antes. Por ejemplo, los monómeros total o parcialmente esterificados de los monómeros citados antes se pueden utilizar para ser hidrolizados, a continuación, totalmente o en parte. Se trata por ejemplo de (met)acrilato de terbutilo, entre otros.

40 Con preferencia, el esqueleto se obtiene a partir de monómeros elegidos entre los monoácidos carboxílicos insaturados, los poliácidos carboxílicos insaturados o su forma de anhídrido, los ácidos sulfónicos insaturados.

Es posible utilizar además de los monómeros aniónicos citados antes, monómeros no iónicos hidrosolubles:

- 45
- el óxido de etileno;
 - las amidas de los ácidos mono- o poli- carboxílicos, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica o derivados;
 - los ésteres hidrófilos que se derivan del ácido (met)acrílico;
 - los ésteres vinílicos que permiten obtener bloques de alcohol polivinílico después de la hidrólisis, la vinilpirrolidona;

- los azúcares y sus ésteres vinílicos;

solos o en mezclas así como los macromonómeros que se derivan de tales monómeros.

5 A título de ejemplos más particulares, se pueden citar entre otros el óxido de etileno; las amidas de los ácidos mono- o poli- carboxílicos, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica o derivados, como la (met)acrilamida, la N-metilol-(met)acrilamida; los ésteres hidrófilos que se derivan del ácido (met)acrílico como por ejemplo el (met)acrilato de 2-hidroxietilo; los ésteres vinílicos que permiten obtener bloques de alcohol polivinílico después de hidrólisis, como el acetato de vinilo, el Versatate[®] de vinilo, el propionato de vinilo; la vinilpirrolidona; los monómeros del tipo de los azúcares como los ósidos, los poliholósidos fuertemente despolimerizados así como los ésteres vinílicos de tales compuestos.

10 Por fuertemente despolimerizados, se entienden los compuestos cuya masa molecular en peso es más particularmente inferior a 20000 g/mol.

15 Los ósidos son compuestos que resultan de la condensación, con eliminación de agua, de moléculas de osas entre ellas o incluso de moléculas de osas con moléculas no glucídicas. Entre los ósidos se prefieren los holósidos que se forman por la reunión de motivos exclusivamente glucídicos y más particularmente los oligoholósidos (u oligosacáridos) que no comprenden más que un número restringido de estos motivos, es decir un número en general inferior o igual a 10. A título de ejemplos de oligoholósidos se pueden mencionar la sacarosa, la lactosa, la celobiosa, la maltosa.

Los poliholósidos (o polisacáridos) fuertemente despolimerizados convenientes se describen por ejemplo en la obra de P. ARNAUD titulada "cours de chimie organique", GAUTHIER-VILLARS editores, 1987. A título de ejemplo no limitativo de poliholósidos fuertemente despolimerizados, se pueden citar el dextrano, el almidón.

20 Tales monómeros se pueden utilizar solos o en mezclas, así como bajo la forma de macromonómeros.

No se puede excluir tampoco la utilización de los monómeros hidrófobos.

25 Sin embargo, si está presente este tipo de monómeros, sus proporciones son tales que el copolímero peine, eventualmente combinado con un polímero hidrófilo, forma una solución transparente al 50 % en peso en el agua, a la temperatura más baja del procedimiento a la que se somete dicho copolímero peine, eventualmente combinado con un polímero hidrófilo.

Entre los monómeros hidrófobos utilizables, se pueden citar por ejemplo:

- los ésteres de los ácidos mono- o poli- carboxílicos, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica,
- los derivados de la acrilamida tales como las N-alquil o N,N-dialquil acrilamidas, las N-alquil o N,N-dialquil metacrilamidas;
- los nitrilos $\alpha\beta$ -etilénicamente insaturados, los éteres vinílicos, los ésteres vinílicos, los monómeros vinilaromáticos, los halogenuros de vinilo o de vinilideno,
- los monómeros hidrocarbonados, lineales o ramificados, aromáticos o no, que comprenden al menos una insaturación etilénica, eventualmente sustituidos con un átomo de halógeno, más particularmente que comprenden 2 a 12 átomos de carbono,
- el óxido de propileno, el óxido de butileno;

solos o en mezclas, así como los macromonómeros que se derivan de tales monómeros.

A título de ejemplos particulares de monómeros hidrófobos, se pueden citar:

- los ésteres de ácido (met)acrílico con un alcohol que comprende 1 a 12 átomos de carbono tal como el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de etilo, el (met)acrilato de propilo, el (met)acrilato de n-butilo, el (met)acrilato de t-butilo, el (met)acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo;
- el acetato de vinilo, el Versatate[®] de vinilo, el propionato de vinilo, el viniltolueno, el estireno, el α -metilestireno, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el metil viniléter, el etil viniléter;
- los nitrilos vinílicos incluyen más particularmente aquellos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, como en particular el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo;
- el butadieno, el isobutileno, el diisobutileno, el cloropreno, el isopreno;

- el óxido de propileno, el óxido de butileno;

solos o en mezclas, así como los macromonómeros que se derivan de tales monómeros.

5 Los monómeros que forman las cadenas laterales no iónicas se eligen más particularmente entre las especies de macromonómeros. Se recuerda que, en el sentido de la presente invención, un macromonómero designa una macromolécula que lleva una o varias funciones etilénicas polimerizables por radicales.

A título de ejemplo, se pueden citar los macromonómeros de tipo (met)acrilato de poli(etilen-glicol), (met)acrilato de alcohol polivinílico, (met)acrilato de poli(hidroxi-alquil (C₁-C₄)-(met)acrilato), (met)acrilato de poli(N-metilol-acrilamida), (met)acrilato de poli((met)acrilamida).

10 Estos macromonómeros se pueden obtener principalmente entre otros por transesterificación del acrilato (o del metacrilato) de metilo o del anhídrido (met)acrílico o del cloruro de acrililoilo o de metacrililoilo. Se pueden obtener también por esterificación directa del ácido acrílico o metacrílico.

Ciertos macromonómeros se pueden obtener también por telomerización como los del tipo de los (met)acrilatos de poli((met)acrilamida).

15 Los monómeros que forman las cadenas laterales no iónicas preferidos en el marco de la presente invención son los metacrilatos de poli(etilen-glicol).

Según un modo de realización preferido, las cadenas laterales no iónicas presentan una masa molar en número de poli(etilenglicol) comprendida entre 200 y 10000 g/mol, con preferencia entre 300 y 2000 g/mol.

Un segundo modo de realización de la invención consiste en utilizar un copolímero que comprende un esqueleto hidrófilo neutro estabilizante y cadenas laterales aniónicas complejantes.

20 Según un modo de realización preferido, el copolímero peine hidrosoluble comprende cadenas laterales hidrófilas aniónicas complejantes.

De forma ventajosa, el esqueleto hidrófilo neutro se obtiene a partir de óxido de etileno y se puede presentar bajo la forma de un oligómero o de un polímero.

25 En cuanto a las cadenas laterales, se pueden obtener a partir de los monómeros aniónicos citados antes. Se podrá hacer referencia a las listas de monómeros de este tipo dadas en el marco del primer modo de realización. Con preferencia, los monómeros utilizados se eligen entre los ácidos carboxílicos insaturados, los poliácidos carboxílicos o su forma de anhídrido, los ácidos sulfónicos insaturados.

30 No se saldría del marco de este segundo modo de realización el incorporar entre los monómeros, monómeros hidrófobos o monómeros no iónicos hidrosolubles, como especialmente los indicados antes, en el marco de la variante precedente.

Así, se pueden incorporar los monómeros del tipo de los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, eventualmente sustituidos, como los (met)acrilatos de alquilo o de hidroxialquilo, los (met)acrilatos de glicidilo, los (met)acrilatos de sulfopropilo, el acetato de vinilo.

35 Igualmente, se pueden incorporar los monómeros hidrocarbonados, lineales o ramificados, que comprenden al menos un doble enlace carbono-carbono, en C₂-C₁₂, los monómeros vinilaromáticos, los nitrilos αβ-etilénicamente insaturados, las amidas αβ-etilénicamente insaturadas, los éteres vinílicos, la N-vinilpirrolidona, etc.

40 Obsérvese que si están presentes estos tipos de monómeros, sus proporciones son tales que el copolímero peine, eventualmente combinado con un polímero hidrófilo, forma una solución transparente al 50 % en peso en el agua, a la temperatura más baja del procedimiento a la que se somete dicho copolímero peine, eventualmente combinado con el polímero hidrófilo.

Según un tercer modo de realización de la invención, se utiliza al menos uno de los dos copolímeros citados antes, asociado al menos a un polímero hidrófilo aniónico complejante.

Este polímero se puede obtener más particularmente por polimerización de al menos un monómero aniónico, elegido entre los listados en el marco de la primera variante, a los cuales se podrá hacer referencia.

45 De manera ventajosa, el o los monómeros aniónicos se eligen entre los ácidos carboxílicos insaturados, los poliácidos carboxílicos o su forma de anhídrido, los ácidos sulfónicos insaturados.

Dicho polímero puede ser un homopolímero o un copolímero en el que el reparto de los monómeros es estadístico.

La preparación de este tipo de polímeros es perfectamente conocida por los expertos en la técnica. Esta preparación tiene lugar con radicales, en fase acuosa, utilizando cebadores clásicos en el sector (por ejemplo el azo bis(ácido cianovalérico), el azo bis(hidrocloruro de metilpropionamida)).

5 Más particularmente, la masa molar en peso del polímero (Mw) está comprendida entre 2000 y $5 \cdot 10^5$ g/mol, con preferencia comprendida entre 3000 y 10^5 g/mol. La masa molar en peso se mide habitualmente por GPC (patrón de polietilen-glicol).

Según una variante ventajosa de la invención, la masa molar en peso del polímero es inferior o igual a la del copolímero peine al que está asociado.

10 Por otra parte, según un modo de realización preferido de la invención, dicho polímero es hidrosoluble. Más precisamente, forma una solución transparente al 10 % en peso en el agua, a la temperatura más baja del procedimiento a la que se somete dicho polímero hidrosoluble. Finalmente, forma también una solución transparente en el agua, en las mismas condiciones de temperatura, cuando se combina con el copolímero peine.

En el marco de esta variante particular de la invención, el contenido en polímero con respecto al del copolímero peine al que está asociado está comprendido entre 1 % y 1000 %.

15 Los polímeros peines de los modos primero y segundo de realización de la invención, que acaban de ser descritos, son bien conocidos por los expertos en la técnica. Se pueden obtener por diversos métodos, como por ejemplo una copolimerización de un monómero de tipo aniónico con un monómero o un macromonómero no iónico, o bien incluso por polimerización de un monómero de tipo aniónico seguida de un injerto de cadenas no iónicas.

20 El injerto de los segmentos poliméricos laterales sobre un segmento polimérico esqueleto se puede realizar según métodos clásicos y familiares para los expertos en la técnica (European Polymer Journal 4, 343 (1968) por ejemplo).

Entre estos métodos clásicos, se pueden citar especialmente los denominados de injerto directo y polimerización.

25 El injerto directo consiste en polimerizar el o los monómeros elegidos por radicales, en presencia del polímero seleccionado para formar el esqueleto del producto final. Si el par monómero/esqueleto así como las condiciones operatorias, se eligen cuidadosamente, entonces se puede llevar a cabo la reacción de transferencia entre el macrorradical en crecimiento y el esqueleto. Esta reacción crea un radical sobre el esqueleto y a partir de este radical crece el injerto. El radical primario resultante del cebador puede contribuir igualmente a las reacciones de transferencia.

30 Por su parte, la copolimerización emplea en un primer tiempo el injerto en el extremo del segmento no iónico de una función polimerizable por radicales. Este injerto se puede realizar por los métodos usuales de la química orgánica. Después, en un segundo tiempo, el macromonómero así obtenido se polimeriza con el monómero elegido para formar el esqueleto y se obtiene un polímero denominado "peine".

35 Debe ser claro para los expertos en la técnica que cuando se polimerizan un macromonómero y un monómero elegidos de tal suerte que estas dos especies se asocien fuertemente mediante enlaces hidrógeno, entonces hay simultáneamente injerto directo sobre el segmento polimérico del macromonómero e incorporación de este macromonómero en la cadena polimérica por simple polimerización de su extremo polimerizable. En este caso, la estructura obtenida está sensiblemente más ramificada o incluso reticulada que en los dos casos precedentes.

Cualquiera que sea el método elegido, la polimerización y el injerto tienen lugar con preferencia en fase acuosa.

La polimerización se realiza además de manera ventajosa en presencia de un cebador de polimerización, con preferencia hidrosoluble. Este último se puede elegir especialmente entre los peróxidos tales como los persulfatos de metales alcalinos o de amonio, el azo bis(ácido cianovalérico), el azo bis(hidrocloruro de metilpropionamida), etc.

40 En el caso de polímeros que presentan un esqueleto no iónico y cadenas laterales aniónicas; se puede proceder por ejemplo por polimerización de radicales, con preferencia en fase acuosa igualmente, de los monómeros de tipo aniónico, de los cuales derivan los injertos, con un oligómero o polímero que se derivan del óxido de etileno.

45 La operación de polimerización se efectúa en presencia de un cebador de polimerización que es con preferencia hidrosoluble. Entre los cebadores considerados, se pueden citar a título de ejemplos, los peróxidos tales como los persulfatos de metales alcalinos o de amonio, los cebadores de tipo azoicos como el 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], el ácido 4,4'-azobis(4-cianovalérico) o incluso los sistemas redox a base de un oxidante como el agua oxigenada, los persulfatos de metales alcalinos, y de reductores tales como los bisulfitos de metales alcalinos.

La temperatura a la que se efectúa la polimerización puede variar entre límites amplios. A título ilustrativo, la reacción se lleva a cabo entre 60 y 100 °C.

50 La etapa c), que corresponde a la puesta en contacto de la solución / dispersión obtenida en la etapa a) o b), y del copolímero, se efectúa con preferencia bajo agitación.

- La cantidad de copolímero, eventualmente asociado al homopolímero, es tal que la relación molar entre el grupo complejante de la parte o partes hidrófilas aniónicas complejantes y el número de moles del catión metálico contenido en el precursor está de manera ventajosa comprendida entre 0,05 y 10, más particularmente comprendida entre 0,1 y 1. Se hace notar que de una manera general, cuanto más elevada es esta relación molar, más pequeño es el tamaño de las partículas obtenidas por el procedimiento según la invención.
- 5 Una vez hecha la homogenización, se lleva a cabo una etapa de hidrólisis (etapa d)).
- Esta etapa consiste en poner en contacto una base con la mezcla obtenida en la etapa precedente. Más particularmente, la base se añade a la mezcla de la etapa d), con preferencia, bajo agitación.
- 10 Generalmente, la hidrólisis de la etapa d), se realiza ella también en presencia de una base elegida entre los hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos y el amoníaco. Con preferencia, la base se elige entre los hidróxidos de sodio, de potasio, de calcio, el amoníaco, solos o en mezcla.
- Se debe notar, y esto constituye una ventaja suplementaria del procedimiento según la invención, que la hidrólisis llevada a cabo en esta etapa d) puede llevar a la obtención de un compuesto totalmente hidrolizado o no. En efecto, puede ser ventajoso en ciertos sectores de aplicación, disponer de partículas que no estén totalmente hidrolizadas.
- 15 En el caso en que la hidrólisis sea total, en otros términos, cuando la cantidad total de base introducida en las etapas b) (si tiene lugar) y d) corresponde al menos a la carga del catión o cationes metálicos, las partículas resultantes comprenden un óxido, hidróxido y/o oxohidróxido.
- Habitualmente, la cantidad de base utilizada durante la etapa b) si esta tiene lugar, y durante la etapa d) corresponde a 50 a 130 % de la cantidad estequiométrica necesaria para hidrolizar totalmente el precursor, con preferencia de 70 a 100 % de la cantidad estequiométrica. Con preferencia, en muchos casos de figuras, es preferible utilizar una cantidad total de base que corresponda sensiblemente a la estequiometría.
- 20 Según un modo de realización más particular de la invención, si n_1 no es nulo y representa el número de moles de base utilizados durante la etapa b), n_2 representa el número de moles de base utilizados durante la etapa d), n representa la suma de n_1 y n_2 , entonces n_1 y n_2 cumplen las inequaciones siguientes $0 < n_1 \leq 0,8 n$, con preferencia $0,3 \leq n_1 \leq 0,6$; y $0,2 n \leq n_2 < n$, con preferencia $0,4 \leq n_2 \leq 0,7$.
- 25 Se recuerda que n corresponde al número de moles de base requeridos para llegar o bien a una hidrólisis parcial, o bien a una hidrólisis total (con o sin exceso de base) del precursor.
- Además, se debe observar que el tamaño de las partículas obtenidas después de la etapa d) se puede modificar en función del grado de hidrólisis durante la etapa b), si tiene lugar. Así, cuanto más elevado es n_1 , más grande es el tamaño de las partículas resultantes de la etapa d).
- 30 Según un modo de realización de la presente invención, las etapas a) a d) se llevan a cabo en un medio acuoso cuyo pH está controlado con preferencia entre 5 y 12, de forma preferida a un pH al menos igual al pKa del componente o componentes aniónicos del copolímero peine.
- 35 Las temperaturas utilizadas durante las etapas a) a d) pueden ser determinadas sin dificultad por los expertos en la técnica. Estas temperaturas están clásicamente comprendidas entre 0 °C y la temperatura de ebullición del medio acuoso (habitualmente cercana a 100 °C). Más particularmente, la temperatura está comprendida entre 10 y 50 °C, con preferencia entre 20 y 50 °C. De manera ventajosa, la temperatura es cercana a la temperatura ambiente. La temperatura se puede mantener o no constante durante las etapas a) a d).
- 40 Como resultado de esta etapa d) de hidrólisis, se obtienen partículas que se encuentran más particularmente bajo la forma de coloides.
- De manera ventajosa, el tamaño de más del 80 % en peso de dichas partículas está comprendido entre 2 y 500 nm, con preferencia entre 2 y 200 nm.
- Según un modo de realización particular de la invención, se puede realizar una etapa suplementaria de maduración de la dispersión coloidal, después de la etapa d) de hidrólisis.
- 45 La temperatura a la que se realiza esta etapa suplementaria e) está comprendida generalmente entre 20 °C y una temperatura inferior o igual al punto de ebullición de dicha dispersión.
- Eventualmente después de la etapa d) o después de la etapa e) si ésta tiene lugar, el procedimiento según la invención puede comprender una etapa suplementaria f) de concentración de la dispersión. Esta etapa suplementaria de concentración se puede realizar especialmente separando parcial o totalmente las partículas del medio de dispersión, y después redispersando eventualmente en una cantidad apropiada de medio acuoso las partículas así obtenidas.
- 50

Más particularmente la etapa de separación se puede llevar a cabo por ultrafiltración, diálisis, precipitación (generalmente, por medio de un disolvente deficiente o sin disolvente de los polímeros), centrifugación, ultracentrifugación, por evaporación total o parcial con o sin calentamiento del medio acuoso de la dispersión, por liofilización, pudiendo llevarse a cabo estas etapas solas o combinadas.

5 La presente invención tiene también por objeto las partículas susceptibles de ser obtenidas por el procedimiento según la invención; dichas partículas presentan un tamaño medio comprendido entre 2 y 500 nm y con preferencia entre 2 y 300 nm. Se mide el tamaño por difusión dinámica de la luz.

10 Estas partículas presentan la ventaja, una vez secas, de poder ser redispersadas fácilmente en medio acuoso. Sin querer limitarse a una teoría particular, las partículas debido a su procedimiento de preparación están revestidas por el polímero. Este revestimiento es una ayuda para la redispersión.

Entre las aplicaciones posibles para los sistemas coloidales preparados por el procedimiento según la invención, se pueden citar el pulido mecánico de objetos duros tales como piezas metálicas, la elaboración de pigmentos, de cerámicas mixtas para electrónica, el refuerzo de matrices poliméricas, las dispersiones fungicidas o biocidas y la captación de derivados de azufre y, más generalmente, la captación de malos olores.

15 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplo 1:

Este ejemplo tiene por objeto la síntesis de un copolímero peine de composición teórica de ácido acrílico / metacrilato de polietileno-glicol (relación molar: 88/12)

20 La copolimerización del ácido acrílico y del metacrilato de PEG se realiza por radicales, en etanol con el azo bis(isobutironitrilo) (AIBN) como cebador (1,6 % molar con respecto a los monómeros), como sigue:

En un balón de tres bocas de 500 ml provisto de una barra imantada, de una entrada de nitrógeno, y de un baño de aceite, se introducen a 25 °C bajo nitrógeno:

- 115,14 g de etanol
- 0,2444 g de AIBN
- 25 • 5,87 g de ácido acrílico
- 23,45 g de metacrilato de PEG 2000 (LAPORTE) disuelto en 37,05 g de agua.

La temperatura se lleva a continuación a 75 °C. Se mantiene a 75 °C durante 6 horas y media.

Se elimina a continuación el etanol a vacío a 45 °C (evaporador rotatorio) y después se pone el producto en solución en agua (concentración másica: 32,67 %).

30 La masa molar en peso es de 36.000 g/mol. Se determina por GPC acuosa a temperatura ambiente (columnas SHODEX, agua/acetonitrilo 80/20 p/p, calibración con PEG, marcador: etileno-glicol). El índice de polimolecularidad (Ip) es de aproximadamente 2,3 (este índice representa la relación de la masa molar media en masa y la masa molar en masa en el máximo).

35 El polímero se purifica a continuación por diálisis frente al agua pura durante 7 días en un saco de diálisis con un único corte a 3500 dalton.

Se liofiliza finalmente el polímero.

La composición final del polímero se determina a continuación por valoración ácido-base de una solución al 1 % en peso de copolímero con NaOH 0,05 M.

El resultado es el siguiente: 13 % en peso de ácido acrílico y 87 % en peso de metacrilato de PEG.

40 **Ejemplo 2:**

Este ejemplo tiene por objeto la obtención de una suspensión coloidal de cloruro de cobre parcialmente hidrolizado, estabilizada por un copolímero peine.

Se vierten 3 ml de una solución acuosa de $\text{CuCl}_2 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$ M en un vaso de precipitados.

Se añaden a continuación 0,150 ml de una solución acuosa de sosa 0,2 M con agitación magnética.

45 Se continúa agitando la solución durante 10 minutos.

ES 2 368 210 T3

El grado de prehidrólisis del cobre es entonces $\text{OH}/\text{Cu} = 1,25$.

Con agitación, se añaden 0,110 ml de una solución al 4,97 % en peso del copolímero peine obtenido en el ejemplo 1, después de haber ajustado el pH de la solución de copolímero a 5,3.

La relación molar ácido acrílico / Cu es de 0,4.

5 Se añaden a continuación 1,24 ml de agua Millipore con agitación magnética.

La concentración molar de cobre es de $5,33 \cdot 10^{-3}$ M.

La suspensión obtenida es azul y ligeramente turbia, su pH es de 5,4.

La radiación hidrodinámica de las partículas medida por difusión dinámica de la luz es de 108 nm.

Ejemplo 3:

10 Este ejemplo se refiere a la obtención de una suspensión coloidal de hidróxido de cobre, estabilizada por un copolímero peine.

Se vierten 3 ml de una solución acuosa de CuCl_2 $8 \cdot 10^{-3}$ M en un vaso de precipitados.

Se añaden a continuación 0,150 ml de una solución acuosa de sosa 0,2 M con agitación magnética.

Se continúa agitando la solución durante 10 minutos.

15 El grado de prehidrólisis del cobre es entonces $\text{OH}/\text{Cu} = 1,25$.

Con agitación, se añaden 0,110 ml de una solución al 4,97 % en peso del copolímero peine obtenido en el ejemplo 1, después de haber ajustado el pH de la solución de copolímero a 5,3.

La relación molar ácido acrílico / Cu es de 0,4.

Se añaden a continuación 0,090 ml de una solución acuosa 0,2 M con agitación magnética.

20 Se continúa agitando la solución durante 5 minutos.

El grado de hidrólisis final del cobre es entonces $\text{OH}/\text{Cu} = 2,0$.

Se añaden a continuación 1,25 ml de agua Millipore con agitación magnética.

La dispersión así obtenida es azul y ligeramente turbia. La concentración molar en cobre es $5,33 \cdot 10^{-3}$ M, y el pH es 7,8 después de 9 días.

25 La radiación hidrodinámica de las partículas medida por difusión dinámica de la luz es de 108 nm.

Ejemplo 4:

Este ejemplo tiene por objeto la obtención de una suspensión coloidal de hidróxido de cobre a concentración más elevada, estabilizada por un copolímero peine.

Se vierten 3 ml de una solución acuosa de CuCl_2 $4 \cdot 10^{-2}$ M en un vaso de precipitados.

30 Se añaden a continuación 0,155 ml de una solución acuosa de sosa 0,96 M con agitación magnética.

Se continúa agitando la solución durante 10 minutos.

El grado de prehidrólisis del cobre es entonces $\text{OH}/\text{Cu} = 1,25$.

Con agitación, se añaden 0,67 ml de una solución al 4,97 % en peso del copolímero peine obtenido en el ejemplo 1, después de haber ajustado el pH de la solución de copolímero a 5,3.

35 La relación molar ácido acrílico/Cu es de 0,5.

Se añaden a continuación 0,094 ml de una solución acuosa 0,96 M con agitación magnética.

Se continúa agitando la solución durante 5 minutos.

El grado de hidrólisis final del cobre es entonces $\text{OH}/\text{Cu} = 2,0$.

Se añaden a continuación 0,58 ml de agua Millipore con agitación magnética.

La dispersión así obtenida es azul y turbia.

La concentración molar en cobre es $2.67 \cdot 10^{-2}$ M, y el pH es 9,4 después de 6 días.

La radiación hidrodinámica de las partículas medida por difusión dinámica de la luz es de 95 nm.

Ejemplo 5:

- 5 Este ejemplo ilustra el secado y la redispersión de una suspensión coloidal de hidróxido de cobre estabilizada por un copolímero peine.

Se secan en un vaso de precipitados durante al menos 12 horas en una cabina de flujo laminar sin calentamiento, 4,5 ml de una suspensión de hidróxido de cobre sintetizada según el procedimiento descrito en el ejemplo 3.

Se añaden a continuación 4 ml de agua Millipore a las partículas secas, con agitación magnética.

- 10 La radiación hidrodinámica de las partículas medida por difusión dinámica de la luz después de 10 minutos de agitación es de 135 nm en lugar de 115 nm antes de secado. La diferencia entre los dos valores está dentro de los límites de error de la técnica y demuestra que no hay agregación.

Ejemplo 6:

- 15 Este ejemplo ilustra el secado y la redispersión de una suspensión coloidal de hidróxido de cobre más concentrada, estabilizada por un copolímero peine.

Se secan en un vaso de precipitados durante al menos 12 horas en una cabina de flujo laminar sin calentamiento, 21 ml de una suspensión de hidróxido de cobre sintetizada según el procedimiento descrito en el ejemplo 3.

Se añade a continuación 1 ml de agua Millipore a las partículas secas, con agitación magnética.

La concentración final en cobre es por tanto 21 veces más elevada que antes de la etapa de secado.

- 20 La radiación hidrodinámica de las partículas medida por difusión dinámica de la luz después de 10 minutos de agitación es de 124 nm en lugar de 115 nm antes de secado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de partículas que comprenden al menos un ion metálico, que comprende las siguientes etapas:
- a) se pone en solución o dispersión acuosa al menos un precursor que comprende un catión metálico;
- 5 b) se efectúa eventualmente una hidrólisis parcial de dicho precursor,
- c) se pone en contacto el precursor resultante de la etapa a) o el precursor parcialmente hidrolizado resultante de la etapa b), con al menos un copolímero peine hidrosoluble que consta o de un esqueleto aniónico complejante y cadenas laterales hidrófilas estabilizantes, o de un esqueleto neutro hidrófilo estabilizante y cadenas laterales aniónicas complejantes, es decir con al menos uno de los dos copolímeros mencionados, asociado al menos a un polímero hidrófilo aniónico complejante;
- 10 d) se efectúa una hidrólisis parcial o total del producto obtenido en la etapa c).
2. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catión metálico se elige entre los metales de las columnas IIIA IVA, VIII, IB, IIB, IIIB y VB de la tabla periódica, los lantánidos, los actínidos y el titanio.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el catión metálico se elige entre el titanio, el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, el aluminio, el cinc, el oro, la plata, el platino, el cerio, el lantano, el itrio, el iridio, el rutenio, el rodio, el osmio, el paladio, o sus mezclas.
- 15 4. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el precursor está en forma de una solución acuosa de una sal hidrosoluble de catión metálico, elegida entre los nitratos, los sulfatos, los cloruros, los fosfatos, o sus mezclas.
- 20 5. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el precursor está en forma de una dispersión acuosa de partículas o de agregados de partículas que comprende un hidróxido, un oxohidróxido, una sal hidrosoluble parcialmente hidrolizada de catión metálico, solos o en mezclas, eventualmente combinados con un óxido de catión metálico.
- 25 6. El procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** las partículas o los agregados tienen un tamaño medio inferior o igual a 100 nm, con preferencia comprendido entre 2 y 100 nm.
7. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la hidrólisis de la etapa b) y la de la etapa d) se realizan en presencia de una base elegida entre los hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos y el amoníaco.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la base se elige entre el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de calcio, el amoníaco, solos o en mezclas.
- 30 9. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la cantidad de base utilizada durante la etapa b) si esta tiene lugar, y durante la etapa d) corresponde a 50 a 130 % de la cantidad estequiométrica necesaria para hidrolizar totalmente el precursor.
- 35 10. El procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque**, si n_1 no es nulo y representa el número de moles de base utilizados durante la etapa b), n_2 representa el número de moles de base utilizados durante la etapa d), n representa la suma de n_1 y n_2 , entonces n_1 y n_2 cumplen las inecuaciones siguientes $0 < n_1 \leq 0,8 n$ y $0,2 n \leq n_2 < n$.
- 40 11. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el copolímero peine hidrosoluble, eventualmente combinado con el polímero hidrosoluble, se elige de tal modo que el copolímero peine, eventualmente combinado con el polímero hidrófilo, forma una solución transparente al 10 % en peso en agua, a la temperatura más baja del procedimiento a la que se somete dicho copolímero peine, eventualmente combinado con el polímero hidrófilo.
12. El procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la masa molecular en peso (M_w) está comprendida entre 2000 y $5 \cdot 10^5$ g/mol, con preferencia entre 3000 y 10^5 g/mol.
- 45 13. El procedimiento según una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado porque** el copolímero peine hidrosoluble consta de un esqueleto hidrófilo aniónico complejante y de cadenas laterales hidrófilas estabilizantes no iónicas; siendo obtenido el esqueleto aniónico a partir de monómeros elegidos entre:
- 50 - los ácidos mono- o poli- carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica, y al menos 3 a 10 átomos de carbono; los derivados N-sustituídos de tales ácidos; los monoésteres de ácidos policarboxílicos, que comprenden al menos una insaturación etilénica;

- los ácidos vinil carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos;
 - los aminoácidos que comprenden una o varias insaturaciones etilénicas;
- solos o en mezclas, sus precursores, sus homólogos sulfónicos o fosfónicos, fosfóricos así como los macromonómeros que se derivan de tales monómeros; pudiendo estar los monómeros o macromonómeros en la forma de sales.
- 5 **14.** El procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** los monómeros que forman las cadenas laterales no iónicas son especies de macromonómeros elegidos entre los macromonómeros de tipo (met)acrilato de poli(etilen-glicol), (met)acrilato de alcohol polivinílico, (met)acrilato de poli(hidroxi-alquil (C₁-C₄)-(met)acrilato), (met)acrilato de poli(N-metilol-acrilamida), (met)acrilato de poli((met)acrilamida).
- 10 **15.** El procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** las cadenas laterales no iónicas presentan una masa molar en número de poli(etilen-glicol) comprendida entre 200 y 10000 g/mol, con preferencia entre 300 y 2000 g/mol.
- 16.** El procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 12, **caracterizado porque** el copolímero comprende un esqueleto neutro hidrófilo estabilizante y cadenas laterales hidrófilas aniónicas complejantes; siendo obtenido dicho esqueleto neutro a partir de óxido de etileno bajo la forma de un oligómero o de un polímero.
- 15 **17.** El procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** las cadenas laterales se obtienen a partir de monómeros elegidos entre:
- los ácidos mono- o poli- carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica, y al menos 3 a 10 átomos de carbono; los derivados N-sustituídos de tales ácidos; los monoésteres de ácidos policarboxílicos, que comprenden al menos una insaturación etilénica;
- 20 - los ácidos vinil carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos;
- los aminoácidos que comprenden una o varias insaturaciones etilénicas;
- solos o en mezclas, sus precursores, sus homólogos sulfónicos o fosfónicos, fosfóricos así como los macromonómeros que se derivan de tales monómeros; pudiendo estar los monómeros o macromonómeros bajo la forma de sales.
- 25 **18.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, **caracterizado porque** los monómeros que forman el esqueleto aniónico complejante o las cadenas laterales aniónicas complejantes, pueden estar asociados, o sustituidos en parte, con monómeros elegidos entre:
- los ésteres de los ácidos mono- o poli- carboxílicos, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica,
- 30 - los derivados de la acrilamida tales como las N-alquil o N,N-dialquil acrilamidas, las N-alquil o N,N-dialquil metacrilamidas;
- los nitrilos $\alpha\beta$ -etilénicamente insaturados, los éteres vinílicos, los ésteres vinílicos, los monómeros vinilaromáticos, los halogenuros de vinilo o de vinilideno,
- 35 - los monómeros hidrocarbonados, lineales o ramificados, aromáticos o no, que comprenden al menos una insaturación etilénica, eventualmente sustituidos con un átomo de halógeno, más particularmente que comprenden 2 a 12 átomos de carbono,
- el óxido de propileno, el óxido de butileno;
- solos o en mezclas, así como los macromonómeros que se derivan de tales monómeros.
- 19.** El procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 18, **caracterizado porque** el copolímero está asociado al menos a un polímero obtenido por polimerización de al menos un monómero aniónico elegido entre:
- 40 - los ácidos mono- o poli- carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica, y al menos 3 a 10 átomos de carbono; los derivados N-sustituídos de tales ácidos; los monoésteres de ácidos policarboxílicos, que comprenden al menos una insaturación etilénica;
- los ácidos vinil carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos;
 - los aminoácidos que comprenden una o varias insaturaciones etilénicas;
- 45 solos o en mezclas, sus precursores, sus homólogos sulfónicos o fosfónicos, fosfóricos así como los macromonómeros que se derivan de tales monómeros; pudiendo estar los monómeros o macromonómeros en la forma de sales.

20. El procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la masa molar en peso del polímero está comprendida entre 2000 y $5 \cdot 10^5$ g/mol, con preferencia entre 3000 y 10^5 g/mol.
- 5 21. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la tasa de copolímero utilizada durante la etapa c), que es la relación molar del grupo complejante del copolímero de la parte o partes hidrófilas aniónicas frente al número de moles del catión metálico contenido en el precursor, está comprendida entre 0,05 y 2, más particularmente entre 0,1 y 0,5.
22. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el tamaño medio de al menos 80 % de las partículas obtenidas al final de la etapa d) está comprendido entre 2 y 500 nm, con preferencia entre 2 y 300 nm.
- 10 23. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** después de la etapa d), se efectúa una etapa e) de maduración a una temperatura comprendida entre 10 °C y una temperatura inferior o igual al punto de ebullición de dicha dispersión.
24. El procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado porque** después de la etapa d) o después de la etapa e), se efectúa una etapa f) de concentración de la dispersión.
- 15 25. El procedimiento según la reivindicación 24, **caracterizado porque** la concentración se efectúa separando parcial o totalmente las partículas del medio de la dispersión, y después eventualmente redispersando en una cantidad apropiada de medio acuoso las partículas así obtenidas.
- 20 26. El procedimiento según una de las reivindicaciones 24 o 25, **caracterizado porque** la etapa de separación se puede realizar por ultrafiltración, diálisis, precipitación, centrifugación, ultracentrifugación, por evaporación total o parcial con o sin calentamiento del medio acuoso de la dispersión, por liofilización, pudiendo ser realizadas estas etapas solas o combinadas.
27. Las partículas susceptibles de ser obtenidas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** el tamaño medio de dichas partículas está comprendido entre 2 y 500 nm y con preferencia entre 2 y 300 nm.
- 25 28. La utilización de las partículas según la reivindicación precedente, o susceptibles de ser obtenidas por el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 26, en el pulido mecánico de objetos duros, en la elaboración de pigmentos, de cerámicas mixtas para electrónica, en el refuerzo de matrices poliméricas, en las dispersiones fungicidas o biocidas, en la captación de derivados de azufre, en la captación de malos olores.