

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 557**

51 Int. Cl.:

C08F 30/02 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2011 E 11183683 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2578608**

54 Título: **Agente dispersante para suspensiones sólidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SULSER, UELI;
FRUNZ, LUKAS y
ZIMMERMANN, JÖRG**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 458 557 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

Agente dispersante para suspensiones sólidas

Campo técnico

La invención se refiere al campo de los agentes dispersantes para suspensiones sólidas.

5 Técnica anterior

El problema en el campo de plastificantes aglutinantes y agentes dispersantes para suspensiones sólidas es el de encontrar aditivos mejorados que den como resultado un buen efecto dispersante para las suspensiones sólidas.

También es deseable mantener la eficacia de los aditivos, incluso con un almacenamiento prolongado, en particular en su forma acuosa.

10 Es también ventajoso un efecto fácilmente dispersante y plastificante para las suspensiones sólidas, que permita un control óptimo y práctico del periodo de tiempo de procesamiento, notablemente cuando la suspensión sólida es un aglutinante mineral.

Descripción de la invención

Por tanto, el objeto de la invención fue proporcionar agentes dispersantes que cumplieran los requisitos anteriores.

15 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que el uso de un polímero que tiene la fórmula (XIV) como agente dispersante para sustancias en polvo según la reivindicación 1 consigue este objeto.

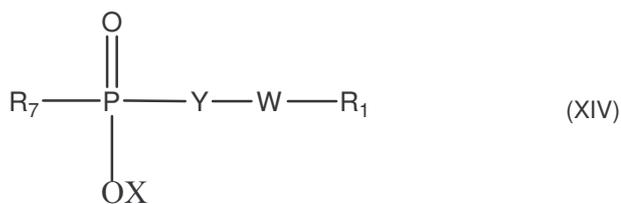
En comparación con aditivos conocidos, el uso del polímero acorde con la invención que tiene la fórmula (XIV) como agente dispersante da como resultado un poder dispersante considerablemente más alto.

20 Otra ventaja crucial de usar los polímeros que tienen la fórmula (XIV) como agentes dispersantes para sustancias en polvo es que estos no pierden el alto poder dispersante incluso si son almacenados durante un periodo prolongado, en particular en forma de sus preparaciones acuosas.

Son aspectos adicionales de la invención el tema de las reivindicaciones independientes adicionales. Las realizaciones particularmente preferidas de la invención son el tema de las reivindicaciones dependientes.

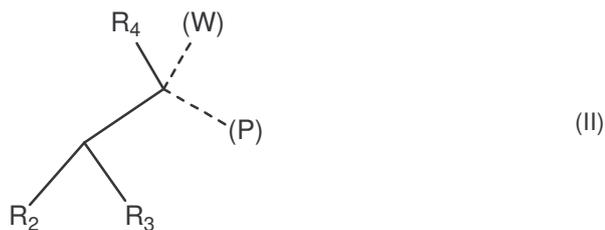
Maneras de implementar la invención

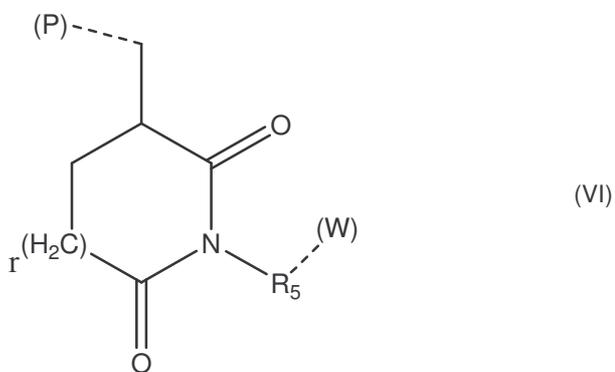
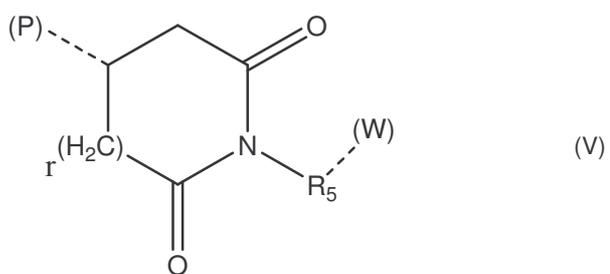
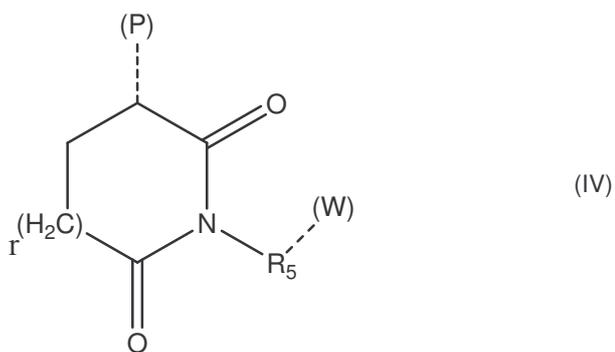
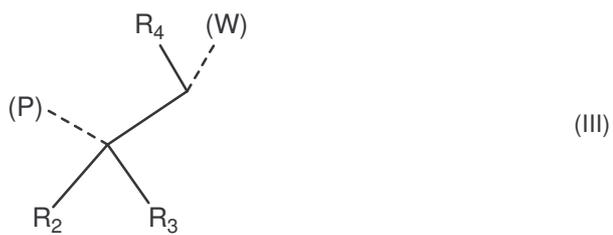
25 La presente invención se refiere al uso de un polímero que tiene la fórmula (XIV) como agente dispersante para sustancias en polvo



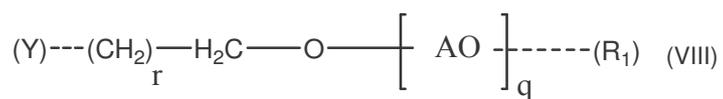
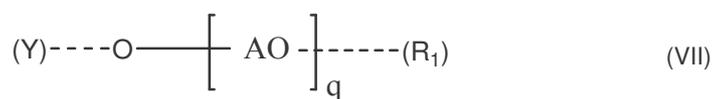
donde X es H⁺, un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo, un ión de metal divalente o trivalente, un ión amonio, un grupo amonio orgánico o un grupo orgánico que tiene un peso molecular de ≤ 200 g/mol, X en particular representa Na⁺ o K⁺.

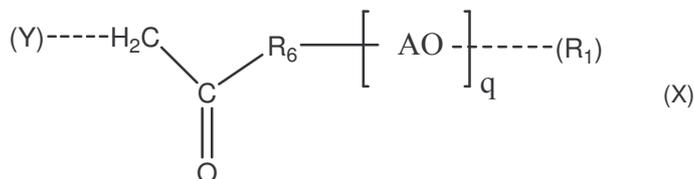
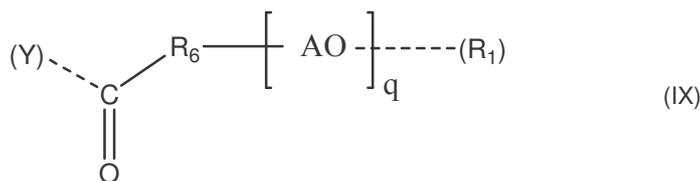
30 Aquí, Y es una de las fórmulas (II) a (VI)



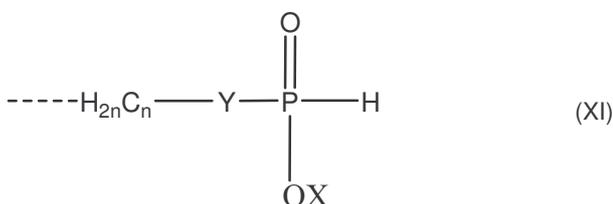


y **W** es una de las fórmulas (VII) a (X)





R₁ es H, un grupo alquilo, que tiene preferiblemente 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo, que tiene preferiblemente 7 a 20 átomos de carbono, o la fórmula (XI)



5 donde, independientemente unos de otros, el sustituyente A es un grupo alquileo C₂ a C₄, el subíndice q es un valor de 2 a 300, en particular de 2 a 50, y de manera particularmente preferible de 3 a 10, el subíndice n es un valor de 2 a 4, preferiblemente un valor de 2, y el subíndice r es un valor de 0 a 1, y

donde R₂, R₃ y R₄, independientemente unos de otros, son H, CH₃, COOH o CH₂-COOH. Es obvio para un experto en la técnica que, en el presente contexto, COOH o CH₂-COOH se entiende que también significan las sales de los mismos que tienen iones metálicos alcalinos, iones metálicos alcalinotérreos, iones metálicos divalentes o trivalentes o iones amonio, tales como COO⁻Na⁺ o CH₂-COO⁻Na⁺.

10 R₅ es -CH₂-CH₂- o -CH₂-CH(CH₃)- y

R₆ es O o N.

R₇ es un polímero que comprende al menos un monómero **M** en estado polimerizado, en donde R₇ tiene un peso molecular de 500 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 50.000 g/mol.

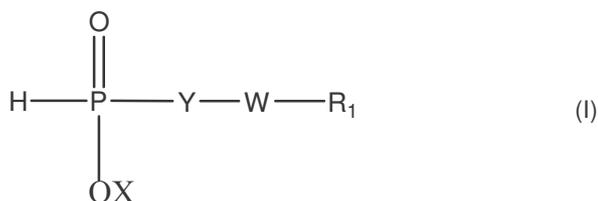
El monómero **M** se selecciona del grupo que consiste en:

- 15
- ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (C₃ a C₆) monoetilénicamente insaturados y sus ésteres de alquilo C₁-C₂₀ y ésteres de (metil-) poli(oxialquileo), sus amidas, nitrilos y anhídridos,
 - (met)acrilatos de alquilo (C₁ a C₂₀), (met)acrilamidas de alquilo (C₁ a C₂₀), (met)acrilonitrilos de alquilo (C₁ a C₂₀) y (met)acrilatos de (metil-) poli(oxialquileo),
- 20
- ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos que tienen hasta 20 átomos de carbono,
 - éteres vinílicos y éteres alílicos de alcoholes que contienen 1 a 12 átomos de carbono, éteres alílicos de (metil-) poli(oxialquileo), éteres vinílicos de (metil-) poli(oxialquileo),
 - hidrocarburos alifáticos que tienen 2 a 10 átomos de carbono y 1 o 2 dobles enlaces olefínicos, N-vinilamidas cíclicas y de cadena abierta,
- 25
- y mezclas de estos monómeros.

R₇ tiene preferiblemente un contenido de ≥ 80% en peso, en particular ≥ 90% en peso, de manera particularmente preferible ≥ 95% en peso de monómeros **M** en su estado polimerizado, en base al peso molecular de R₇.

Se entiende que los monómeros **M** en su estado polimerizado significan **M** que están presentes en la forma de un polímero después de una reacción de polimerización por radicales.

Se pueden producir polímeros que tienen la fórmula (XIV), por ejemplo, por la polimerización por radicales de monómeros **M** usando un ácido fosfínico monosustituido que tiene la fórmula (I)



como regulador del peso molecular, donde **X**, **Y**, **W**, **R₁** son grupos como los descritos anteriormente.

5 En el presente documento, se entiende que el término "regulador del peso molecular" significa un compuesto que tiene altas constantes de transferencia que se usan en polimerizaciones por radicales. Los reguladores del peso molecular aceleran las reacciones de terminación de cadenas y causan por tanto una reducción en el grado de polimerización del polímero resultante, sin influir en la velocidad de reacción global.

Preferiblemente [AO] es la fórmula (XV)



10 Los subíndices x, y, z aquí, independientemente unos de otros, representan cada uno los valores 0 a 300, y la suma de los mismos x+y+z es 2 a 300. Además, en la fórmula (XV), EO = etilenoxi, PO = propilenoxi, BuO = butilenoxi o isobutilenoxi. La secuencia de las unidades estructurales individuales EO-, PO-, y BuO puede ser alternante, estadística, en bloques o aleatoria.

El subíndice x es preferiblemente de 2 a 50, de manera particularmente preferible de 3 a 15, y la suma y+z = 0.

15 Se entiende que "peso molecular" o "peso molar" dentro del significado de la invención significa el peso molecular medio ponderal Mw.

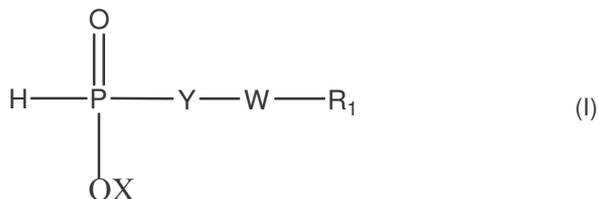
20 El término "polímero" en el presente documento comprende, por otra parte, un conjunto de macromoléculas que están definidas químicamente, pero difieren en términos de grado de polimerización, masa molar y longitud de cadena, habiendo sido producido el conjunto por una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). Por otra parte, el término también incluye derivados de tal conjunto de macromoléculas de polirreacciones, es decir, compuestos que fueron obtenidos por reacciones, por ejemplo adiciones o sustituciones, de grupos funcionales sobre macromoléculas predeterminadas, y que pueden o no estar definidas químicamente.

Las designaciones en negrita tales como **X**, **W**, **Y**, **Y'**, **P**, **M** y similares en el presente documento se proporcionan meramente por razón de mejor comprensión lectora e identificación.

25 Si **X** es un grupo amonio orgánico, este es preferiblemente una amina alifática o una amina hidroxialifática, en particular una mono-, di- o trialquilamina, tal como metil,etil o dietilamina, o una mono-, di- o tri-(hidroxialquil) amina, tal como etanolamina, di- o trietanolamina, tris(hidroxi metil)metilamina o N-(hidroxietil)-N,N-dietilamina.

Si **X** es un grupo orgánico que tiene un peso molecular de ≤ 200 g/mol, es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₂₀ o un grupo que contiene óxido de alquileo, que tiene un peso molecular de ≤ 200 g/mol.

El compuesto que tiene la fórmula (I) es preferiblemente



30 un compuesto que comprende

X = **H⁺** o **Na⁺**

W de fórmula (VII)

Y de fórmula (III),

R₁ = H o CH₃

$$R_2 = R_3 = R_4 = H$$

en donde los índices son $x = 14$ a 15 e $y = z = 0$.

o

un compuesto que comprende

5 $X = H^+$ o Na^+

W de fórmula (VII)

Y de fórmula (III),

$$R_1 = H \text{ o } CH_3$$

$$R_2 = R_3 \quad R_4 = H$$

10 en donde los índices son $x = 13$ a 14 e $y = 0$ y $z = 1$.

o

un compuesto que comprende

$$X = H^+ \text{ o } Na^+$$

W de fórmula (VIII)

15 **Y** de fórmula (III),

$$R_1 = H \text{ o } CH_3$$

$$R_2 = R_3 = R_4 = H$$

en donde los índices son $x = 2$ a 8 e $y = z = 0$.

o

20 un compuesto que comprende

$$X = H^+ \text{ o } Na^+$$

W de fórmula (VIII)

Y de fórmula (III),

$$R_1 = H \text{ o } CH_3$$

25 $R_2 = R_3 = R_4 = H$

en donde los índices son $x = 3$ a 10 e $y = z = 0$.

o

un compuesto que comprende

$$X = H^+ \text{ o } Na^+$$

30 **W** de fórmula (VIII)

Y de fórmula (III),

$$R_1 = H \text{ o } CH_3$$

$$R_2 = R_3 = R_4 = H$$

en donde los índices son $x = 9$ a 11 e $y = z = 0$.

35 o

un compuesto que comprende

$$X = H^+ \text{ o } Na^+$$

W de fórmula (VIII)

Y de fórmula (III),

$R_1 = H$ o CH_3

$R_2 = R_3 = R_4 = H$

5 en donde la suma de índices es $x+y = 20$ y $z = 0$.

o

un compuesto que comprende

X = H^+ o Na^+

W de fórmula (IX)

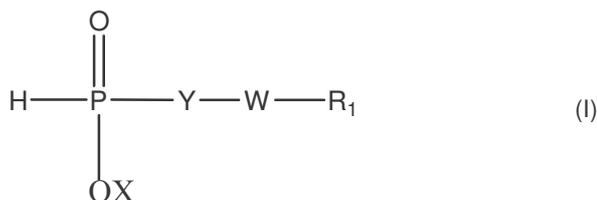
10 **Y** de fórmula (III),

$R_1 = H$ o CH_3

$R_2 = H$, $R_3 = H$ o CH_3 , $R_4 = COOH$ o $COO^- Na^+$,

en donde los índices son $x = 2$ a 8 e $y = z = 0$.

El compuesto que tiene la fórmula (I) es, de manera particularmente preferible



15 un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

[poli(oxietilen)]fosfinato de sodio, que tiene preferiblemente un peso molecular de 400 a 600 g/mol, 2-[poli(oxietilen)-1,4-dioxibutilen]etilfosfinato de sodio, que tiene preferiblemente un peso molecular de 400 a 600 g/mol, 3-[metil-poli(oxietilen)-oxi-]propilfosfinato de sodio (grado de alcoxilación: 2 a 8 EO), que tiene preferiblemente un peso molecular de 250-500 g/mol, 3-[metil-poli(oxietilen)-oxi-]propilfosfinato de sodio (grado de alcoxilación: 3 a 10 EO), que tiene preferiblemente un peso molecular de 300 a 550 g/mol, 3-[metil-poli(oxietilen)-oxi-]propilfosfinato de sodio (grado de alcoxilación: aproximadamente 10 EO), que tiene preferiblemente un peso molecular de 500 a 600 g/mol, 3-[metil-poli(oxietilen)-oxi-]propilfosfinato de sodio (grado de alcoxilación: aproximadamente 24 EO), que tiene preferiblemente un peso molecular de 1100 a 1200 g/mol, 3-[metil-poli(oxietilenoxipropilen)-oxi-]propilfosfinato de sodio (grado de alcoxilación: aproximadamente 20 EO y aproximadamente 20 PO), que tiene preferiblemente un peso molecular de 1500 a 2200 g/mol.

Además del ácido fosfínico monosustituido mencionado anteriormente, sin embargo, también es posible usar reguladores del peso molecular convencionales adicionales, tales como tioles orgánicos.

Los reguladores del peso molecular acordes con la invención pueden añadirse simultáneamente con otros componentes de reacción, pero también a diferentes tiempos. La adición de los reguladores del peso molecular se lleva a cabo preferiblemente de manera continua en el curso de la reacción de polimerización o por carga en el reactor.

Los monómeros **M** se seleccionan del grupo que consiste en:

- ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (C_3 a C_6) monoetilénicamente insaturados y sus ésteres de alquilo C_1 - C_{20} y ésteres de (metil-) poli(oxialquileno), sus amidas, nitrilos y anhídridos,
- 35 • (met)acrilatos de alquilo (C_1 a C_{20}), (met)acrilamidas de alquilo (C_1 a C_{20}), (met)acrilonitrilos de alquilo (C_1 a C_{20}) y (met)acrilatos de (metil-)poli(oxialquileno),
- ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos que tienen hasta 20 átomos de carbono,

- éteres vinílicos y éteres alílicos de alcoholes que contienen 1 a 12 átomos de carbono, éteres alílicos de (metil-) poli(oxialquileno), éteres vinílicos de (metil-) poli(oxialquileno),

5 Lo más preferiblemente, los monómeros **M** son ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (C_3 a C_6) monoetilénicamente insaturados, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, y sus ésteres de alquilo C1-C20 y ésteres de (metil-) poli(oxialquileno).

Las siguientes clases de monómeros se prefieren además como mezclas de monómeros **M**:

- ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (C_3 a C_6) monoetilénicamente insaturados y sus ésteres de alquilo C1-C20 y ésteres de (metil-) poli(oxialquileno), sus amidas, nitrilos y anhídridos,
- 10 • (met)acrilatos de alquilo (C_1 a C_{20}), (met)acrilamidas de alquilo (C_1 a C_{20}), (met)acrilonitrilos de alquilo (C_1 a C_{20}) y (met)acrilatos de (metil-)poli(oxialquileno),
- éteres vinílicos y éteres alílicos de alcoholes que contienen 1 a 12 átomos de carbono, éteres alílicos de (metil-) poli(oxialquileno), éteres vinílicos de (metil-) poli(oxialquileno),

Las siguientes clases de monómeros se prefieren además como mezclas de monómeros **M**:

- 15 • ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (C_3 a C_6) monoetilénicamente insaturados y sus ésteres de alquilo C1-C20 y ésteres de (metil-) poli(oxialquileno), sus amidas, nitrilos y anhídridos,
- ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos que tienen hasta 20 átomos de carbono,
- éteres vinílicos y éteres alílicos de alcoholes que contienen 1 a 12 átomos de carbono, éteres alílicos de (metil-) poli(oxialquileno), éteres vinílicos de (metil-) poli(oxialquileno),

20 La polimerización por radicales se lleva a cabo preferiblemente en emulsión, en masa, o en disolución, preferiblemente en disolución, de manera particularmente preferible en agua.

25 La polimerización por radicales se puede llevar a cabo de la manera conocida por un experto en la técnica, típicamente en un reactor de polimerización que está equipado con un agitador, múltiples recipientes y tuberías de alimentación, condensadores de reflujo, y dispositivos de calentamiento y enfriamiento, y que es adecuado para operar en una atmósfera de gas inerte y a presión positiva o negativa.

Es ventajoso además si la polimerización por radicales incluye un iniciador de radicales seleccionado del grupo que consiste en:

peroxodisulfatos tales como peroxodisulfato de sodio, potasio o amonio;

2,2'-Azobisisobutironitrilo;

30 y sistemas redox basados en hidroperóxidos, tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, que se usan solos o junto con iniciadores redox, tales como bisulfito de sodio, sulfito de sodio, ácido ascórbico, ácido isoascórbico y formaldehído-sulfoxilato de sodio.

35 Se entiende que el término "iniciador de radicales" en el presente documento significa un compuesto como es descrito como iniciador en CD Römpf Chemie Encyclopedia, 9ª Edición, Versión 1.0, Georg Thieme Publishing House, Stuttgart 1995, adecuado para polimerizaciones por radicales.

Las temperaturas de polimerización dependen de la constante de decaimiento, y normalmente oscilan de 50 a 120°C, preferiblemente 60 a 80°C, de manera particularmente preferible 80 a 100°C.

40 La relación en % en moles del ácido fosfínico monosustituido o la sal del mismo a los monómeros M usados en la polimerización por radicales es preferiblemente 0,1 a 20, preferiblemente 1 a 5, en base a la cantidad molar total del ácido fosfínico monosustituido y monómeros M usados en la polimerización por radicales.

El iniciador por radicales se usa preferiblemente a una relación de 0,001 a 10% en peso, preferiblemente 0,05 a 5% en peso, de manera particularmente preferible a una relación de 0,1 a 2% en peso, en base al peso total de los monómeros M.

45 También es posible cargar una pequeña porción, aproximadamente 5 a 10% en peso, de la cantidad total del regulador del peso molecular en el reactor, junto con una pequeña fracción de peso, aproximadamente 5 a 10% en peso, de la cantidad de iniciador de radicales total, y añadir después los componentes de reacción simultáneamente por alimentaciones separadas, es decir, la adición del regulador del peso molecular se lleva a cabo simultáneamente con la adición de monómero, en donde las cantidades medidas se ajustan para que preferiblemente la mayoría del

regulador del peso molecular se añada durante el mismo periodo de tiempo en el que los monómeros son también alimentados.

5 En realizaciones preferidas adicionales, la adición medida del regulador del peso molecular se lleva a cabo por medio de modos de operación en los que la adición del regulador del peso molecular se hace antes de que se inicie la alimentación del monómero.

La sustancia en polvo se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en arcillas, porcelana, harina de silicato, tiza, negro de humo, harina de roca, pigmentos, talco, polvos de plásticos y aglutinantes minerales.

La sustancia en polvo es preferiblemente una suspensión de sólidos, en particular una suspensión acuosa de la misma.

10 La sustancia en polvo es preferiblemente un aglutinante mineral.

15 Los aglutinantes minerales son aglutinantes hidráulicos y/o aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Se entiende que el término "aglutinantes hidráulicos" en el presente documento significa aglutinantes que también aglutinan o endurecen incluso con agua, tal como caliza hidráulica o cemento. Se entiende que el término "aglutinantes hidráulicos latentes" en el presente documento significa aglutinantes que sólo aglutinan o endurecen bajo la acción de aditivos (activadores), tales como escoria de alto horno granulada. Se entiende que el término "aglutinantes puzolánicos" en el presente documento significa aglutinantes que no aglutinan o endurecen independientemente, pero que después de un almacenamiento en húmedo suministran productos de reacción formadores de resistencia aglutinando hidróxido de calcio, tales como cenizas volantes, sílice de pirólisis y puzolanas naturales, tales como toba.

20 El aglutinante hidráulico es preferiblemente cemento.

El polímero de fórmula (XIV) puede ser añadido en forma de una disolución acuosa, o en forma anhidra, directamente a las sustancias en polvo; estas pueden añadirse preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 10%, preferiblemente 0,05 a 3% de sólidos, en base al peso de la sustancia en polvo (contenido de materia seca).

25 En comparación con los aditivos conocidos, los polímeros que tienen la fórmula (XIV) exhiben un poder de dispersión considerablemente más alto.

Otra ventaja crucial de usar los polímeros que tienen la fórmula (XIV) como agentes dispersantes para sustancias en polvo es que estos no pierden el alto poder dispersante incluso si son almacenados durante un periodo prolongado, en particular en forma de sus preparaciones acuosas.

30 Se entiende que el término "agente dispersante" en el presente documento significa una sustancia que facilita la dispersión de partículas en un medio de dispersión disminuyendo la tensión interfacial entre los dos componentes, es decir, causando humedecimiento.

35 La invención se refiere además a un método para mejorar las propiedades de flujo de sustancias en polvo, caracterizado por añadir un polímero que tiene la fórmula (XIV), descrito anteriormente, a una sustancia en polvo. Son sustancias en polvo particularmente preferidas las descritas anteriormente como sustancias en polvo preferidas.

La sustancia en polvo es preferiblemente un aglutinante mineral.

La invención también se refiere a una mezcla que comprende sustancias en polvo y polímeros que tienen la fórmula (XIV), como fueron descritos anteriormente.

40 La invención se refiere además a una mezcla de aglutinantes que comprende aglutinantes hidráulicos y polímeros que tienen la fórmula (XIV), como fueron descritos anteriormente.

Adicionalmente, la invención se refiere a un material de construcción que está basado en un aglutinante hidráulico que comprende un polímero que tiene la fórmula (XIV), como fue descrito anteriormente.

Ejemplos

Descripción de los métodos de medida

45 La viscosidad se midió en un viscosímetro rotacional fabricado por Mettler Toledo del tipo RM 180 (sistema de medida 11, cilindro 1, densidad 1.1, intervalo 100, revolución 100 rpm).

Las medidas de cromatografía se llevaron a cabo con un ACQUITY UPLC® fabricado por Waters Corporation usando un detector ELS y PDA así como una columna BEH 300 C18, 2,1 x 100 mm, 1,7 µm con HCOOH al 0,15% en agua como fase móvil A y acetonitrilo como fase móvil B.

50

Producción de compuestos que tienen la Fórmula (I)

Regulador 1

3-[metil-poli(oxietilen)-oxi-]propilfosfinato de sodio (grado de alcoxilación: 2 a 8 EO, Mw 300 a 500 g/mol)

5 Se cargaron 212 g (2 mol) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 212 g de agua, en un reactor de vidrio que comprendía un agitador mecánico, un termómetro y un embudo de goteo, y se calentó a 70°C. Después, simultáneamente, tanto una disolución que consistía en 350 g (aproximadamente 2 mol) de éter alil-metílico de poli(oxietileno) (grado de alcoxilación: 3 a 8 EO) y 300 g de agua, como una disolución de 10 g de persulfato de sodio en 100 g de agua se añadieron gota a gota a esta disolución a 75 a 80°C en 180 minutos.

10 Después, se continuó la reacción durante 30 minutos adicionales a 70°C hasta que ya no se detectó éter alil-metílico por medio de cromatografía líquida.

Regulador 2

3-[metil-poli(oxietilen)-oxi-]propilfosfinato de sodio (grado de alcoxilación: 3 a 10 EO, Mw 400 a 600 g/mol)

15 La producción del Regulador 2 se llevó a cabo análogamente a la producción del Regulador 1, con la diferencia de que se usó una disolución que consistía en 500 g (aproximadamente 2 mol) de éter alil-metílico de poli(oxietileno) (grado de alcoxilación: 3 a 10 EO) y 300 g de agua en lugar de un éter alil-metílico de poli(oxietileno) que tiene un grado de alcoxilación de 2 a 8 EO.

Producción de compuestos que tienen la Fórmula (XIV)

Ejemplo 1 (P1)

Producción de un polímero a partir de ácido acrílico usando el Regulador 1 como regulador del peso molecular.

20 Volumen inicial:

60 g (aproximadamente 0,1 mol) de Regulador 1 (57,5% en agua)

350 g de agua

Alimentación 1:

576 g (8 mol) de ácido acrílico

25 110 g de agua

Alimentación 2:

60 g (aproximadamente 0,1 mol) de Regulador 1 (57,5% en agua)

100 g de agua

Alimentación 3:

30 24 g de peroxodisulfato de sodio

100 g de agua

35 Se cargaron 350 g de agua y 60 g (aproximadamente 0,1 mol) de Regulador 1 (57,5% en agua) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos, con 2 litros de capacidad y equipado con un termómetro, un agitador de ancla que tenía un sello agitador enfriable, un condensador de bulbos de 40 cm y un tubo de entrada enfriable para alimentaciones con dispositivos de medida automáticos, y se calentó a 80°C.

Después, se introdujeron 14 ml medidos de la alimentación 3. Después, mientras hervía y se agitaba, se introdujo la alimentación 1 medida en 180 minutos, y la alimentación 2 y alimentación 3 fueron iniciadas al mismo tiempo y añadidas de tal manera que la alimentación 2 fue añadida aproximadamente 5 minutos antes de completarse la adición de la alimentación 1.

40 El tiempo de alimentación de la alimentación 3 fue completado aproximadamente 10 minutos después de terminar la alimentación 1. Después, la polimerización de la mezcla de reacción se continuó a 100°C hasta que ya no se detectó peróxido (aproximadamente 30 minutos). Después de enfriar la mezcla hasta 50°C, se obtuvo una disolución transparente del polímero que tenía un contenido de sólidos de 50,4%, viscosidad de 610 mPa·s, y peso molecular de Mw = 5000 g/mol.

45 **Ejemplo 2 (P2)**

ES 2 458 557 T3

Producción de un polímero a partir de ácido metacrílico usando el Regulador 1 como regulador del peso molecular.

Volumen inicial:

350 g de agua

Alimentación 1:

5 860 g (10 mol) de ácido metacrílico

500 g de agua

Alimentación 2:

690 g (aproximadamente 0,9 mol) de Regulador 1 (50% en agua)

210 g de agua

10 Alimentación 3:

25 g de peroxodisulfato de sodio

180 g de agua

15 Se calentaron 350 g de agua a reflujo en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos, con 3 litros de capacidad y equipado con un termómetro, un agitador de ancla que tenía un sello agitador enfriable, un condensador de bulbos de 40 cm y un tubo de entrada enfriable para alimentaciones con dispositivos de medida automáticos. Después, se introdujeron 70 ml medidos de la alimentación 2. Después, se introdujeron 13,6 ml de la alimentación 3.

Después, con ligero reflujo y agitación, se introdujo la alimentación 1 medida en 180 minutos, y la alimentación 2 y alimentación 3 fueron iniciadas al mismo tiempo y añadidas de tal manera que la alimentación 2 fue añadida aproximadamente 5 minutos antes de completarse la adición de la alimentación 1.

20 El tiempo de alimentación de la alimentación 3 fue completado aproximadamente 10 minutos después de terminar la alimentación 1. Después, la polimerización de la mezcla de reacción se continuó a 100°C hasta que ya no se detectó peróxido (aproximadamente 30 minutos). Después de enfriar la mezcla hasta 50°C, se obtuvo una disolución transparente del polímero que tenía un contenido de sólidos de 41%, viscosidad de 1500 mPa·s, y peso molecular de $M_w = 6500$ g/mol.

25 **Ejemplo 3 (P3)**

Producción de un copolímero a partir de ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo y éter vinílico usando el Regulador 2 como regulador del peso molecular.

Volumen inicial:

300 g de agua

30 200 g de éter vinílico de metil-poli(oxietileno) (grado de alcoxilación: aproximadamente 100 EO) (aproximadamente 0,05 mol)

2 g de hidróxido de sodio (50% en agua)

11,5 g (aproximadamente 0,02 mol) de Regulador 2 (77% en agua)

Alimentación 1:

35 7,2 g (10 mol) de ácido acrílico

23,4 g de acrilato de hidroxietilo

50 g de agua

Alimentación 2:

1,2 g de Rongalit C

40 10 g de agua

Alimentación 3:

2,2 g de peróxido de hidrógeno (35% en agua)

10 g de agua

5 30 g de alimentación 1 y 0,05 g de sulfato de hierro(II) heptahidrato se midieron al volumen inicial mientras se agitaba en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos, con 3 litros de capacidad y equipado con un termómetro, un agitador de ancla que tenía un sello agitador enfriable, un condensador de bulbos de 40 cm y un tubo de entrada enfriable para alimentaciones con dispositivos de medida automáticos.

10 Después, se añadió la disolución 2 a la disolución 1, se mezcló brevemente, y se midió al volumen inicial por medio de una bomba de medida en 10 minutos, mientras se añadía gota a gota simultáneamente la disolución 3. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó de 21°C a 33°C durante este proceso. La disolución se continuó en agitación durante 15 minutos hasta que ya no se detectó peróxido. La disolución transparente, ligeramente marrón, tiene un contenido de sólidos de 38%.

Ejemplo 4 (P4)

Producción de un polímero a partir de ácido metacrílico usando el Regulador 1 como regulador del peso molecular, con esterificación posterior.

15 Aproximadamente 580 g (aproximadamente 2 mol de COOH) de un ácido polimetacrílico acuoso, que se produjo por medio del Regulador 1, se cargó en un recipiente de reacción de 1500 ml, equipado con un agitador mecánico, un dispositivo controlador de la temperatura, un manto calefactor y una bomba de vacío. Se añadieron aproximadamente 500 g de metilpolietilenglicol a esta mezcla y, mientras se agitaba, se añadieron aproximadamente
20 5 g de ácido sulfúrico al 37%. La mezcla de reacción se calentó a 175°C, en donde se separó el agua por destilación. Después de agitar durante 30 minutos a esta temperatura, se añadió cuidadosamente una mezcla que consistió en 6,47 g de Jeffamine M2070 y 6,47 g de hidróxido de sodio al 50% a la mezcla de reacción. Tan pronto como la mezcla de reacción hubo alcanzado 175°C de nuevo, la reacción se llevó a cabo a una presión negativa de 8 kPa (80 mbar) hasta que se consiguió el rendimiento deseado, con lo que aproximadamente 95% del MPEG fue esterificado (determinado en base a UPLC). El fundido se enfrió y se diluyó con agua hasta un contenido de sólidos
25 de 50%.

Ejemplo 5 (P5)

Producción de un copolímero a partir de ácido maleico, éter alílico y éster vinílico usando el Regulador 1 como regulador del peso molecular.

30 Se cargaron 200 g de agua, 46,4 g de ácido maleico (0,4 mol), 330 g de un éter de alilpoliglicol (0,3 mol, Mw = 1000 a 2000 g/mol), 8,6 g de acetato de vinilo (0,1 mol) y 35 g de Regulador 1 (50% en agua) en un recipiente de reacción de 1000 ml que comprendía un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo. Después, se añadieron 0,1 g de sulfato de hierro(II) heptahidrato y se agitó.

35 Después, se llevó la temperatura a 25°C. Después, se produjo una disolución A, que consistía en 135 g de agua y 14,4 g de ácido acrílico (0,2 mol). Adicionalmente, se produjo una disolución B, que consistía en 38 g de agua y 12 g de peróxido de hidrógeno al 35%. Además, se produjo una disolución C, que consistía en 45 g de agua y 5 g de Rongalit C. Durante un período de 80 minutos, las disoluciones A, B y C se añadieron gota a gota simultáneamente al volumen inicial mientras se agitaba. La temperatura fue mantenida entre 30 y 45°C durante este período. Después de hacerse las adiciones, se continuó la agitación durante 30 minutos. Se obtuvo una disolución incolora, ligeramente viscosa, que tenía un contenido de sólidos de 48%.

40 Ejemplo 6 (P6)

Producción de un copolímero a partir de ácido metacrílico y metacrilato de metil-poli(oxietileno) usando el Regulador 1 como regulador del peso molecular.

Volumen inicial 1: 450 g de agua

Alimentación 1: 775 g de poliglicol MA 1000 (Clariant) 70% en agua (0,5 mol)

45 129 g de ácido metacrílico

100 g de agua

0,1 g de sulfato de hierro(II) heptahidrato

Alimentación 2: 10 g de persulfato de sodio

100 g de agua

50 Alimentación 3: 114 g de Regulador 1 (50%)

50 g de agua

5 El volumen inicial 1 se calentó a 80°C en un matraz de 3 cuellos, de 1,5 litros y que comprendía un termómetro y un agitador. Después, se añadieron 10 ml de alimentación 2 y 15 ml de alimentación 3. Después, todas las alimentaciones se introdujeron medidas por medio de una bomba medidora en 3 horas de tal manera que se pudo mantener una temperatura de reacción de 90°C a 95°C.

Después de hacerse las adiciones, se continuó la mezcla en agitación durante 30 minutos hasta que ya no se detectó peróxido. Después de enfriar la mezcla a 50°C, se obtuvo una disolución transparente del polímero que tenía un contenido de sólidos de 42%.

Producción de Ejemplos de Comparación

10 **Ejemplos de Comparación VP1 a VP6**

Se produjeron ejemplos de comparación **VP1** a **VP6** análogamente a los Ejemplos **P1** a **P6**, con la diferencia de que se usó una cantidad equimolar de fosfito de sodio en lugar de los reguladores del peso molecular Regulador 1 y Regulador 2.

15 Durante el almacenamiento de los ejemplos de comparación **VP1** a **VP6** a 5°C durante 3 meses, se encontró que los ejemplos de comparación formaron depósitos/precipitaciones. Con un almacenamiento correspondiente, no se observaron en absoluto tales depósitos/precipitaciones con los Ejemplos **P1** a **P6**.

Medidas del poder dispersante

Medida del poder dispersante en cemento

20 Se pesaron exactamente 100 g de cemento CEM 142.5 en un vaso de precipitados. Se pesaron exactamente 30 g de agua en un segundo vaso de precipitados y se mezcló con 0,5 g de una disolución de polímero al 40% (200 mg de materia sólida). Después se añadió esta mezcla al cemento y se mezcló bien durante 2 minutos por medio de una espátula de madera. Después, se llenó con la pasta un cono (dimensiones del cono: altura 58 mm, anchura del fondo interior 38 mm, anchura de la parte superior interior 19 mm, contenido 38 ml), y después de 15 segundos se elevó el cono lentamente. Después la masa que fluyó hacia fuera se midió de manera transversal, y se determinó el valor medio de las dos medidas. Los valores se muestran en la Tabla 1.

Medida del poder dispersante en tiza

30 Se pesaron 100 g de Nekafill 15 (CaCO₃, fabricado por Kalkfabrik Netstal) en un vaso de precipitados. 20 g, o 30 g de agua en un segundo vaso de precipitados y se mezcló con 0,5 g de una disolución del polímero al 40% (200 mg de materia sólida). Después se añadió esta mezcla al carbonato de calcio y se mezcló bien durante 2 minutos por medio de una espátula de madera. Después, se llenó con la pasta un cono (dimensiones del cono: altura 58 mm, anchura del fondo interior 38 mm, anchura de la parte superior interior 19 mm, contenido 38 ml), y después de 15 segundos se elevó el cono lentamente. Después la masa que fluyó hacia fuera se midió de manera transversal, y se determinó el valor medio de las dos medidas. Los valores se muestran en la Tabla 2.

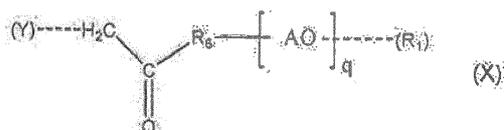
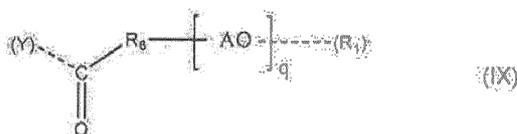
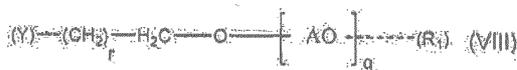
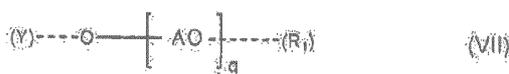
ES 2 458 557 T3

Tabla 1, Poder dispersante en cemento, n.s. = sin extensión, * la masa que fluyó hacia fuera se midió de nuevo después de 60 minutos, y 90 minutos, y para P3 mostró un valor de 70 mm, y 125 mm, al contrario que **VP3** y la medida sin polímero (-), donde después de 60 minutos, y 90 minutos, no se encontró sin embargo extensión.

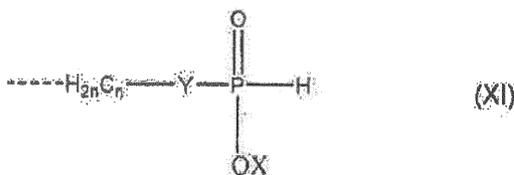
Polímero	Polímero	Reducción
P1	Polímero hecho de ácido acrílico, Regulador 1	88 mm
P2	Polímero hecho de ácido metacrílico, Regulador 1	79 mm
P3	Copolímero hecho de ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo y éter vinílico, Regulador 2	n.s.*
P4	Polímero hecho de ácido metacrílico, Regulador 1, esterificación posterior	101 mm
P5	Copolímero hecho de ácido maleico, éter alílico y éster vinílico, Regulador 1	135 mm
P6	Copolímero hecho de ácido metacrílico y metacrilato de metil-poli(oxietileno), Regulador 1	49 mm
VP1	Polímero hecho de ácido acrílico, regulador de fosfito de sodio	64 mm
VP2	Polímero hecho de ácido metacrílico, regulador de fosfito de sodio	56 mm
VP3	Copolímero hecho de ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo y éter vinílico, Regulador fosfito de sodio	n.s.*
VP4	Polímero hecho de ácido acrílico, regulador de fosfito de sodio, esterificación posterior	92 mm
VP5	Copolímero hecho de ácido maleico, éter alílico y éster vinílico, regulador de fosfito de sodio	133 mm
VP6	Copolímero hecho de ácido metacrílico y metacrilato de metil-poli(oxietileno), regulador de fosfito de sodio	39 mm
-	Sin polímero	n.s.*

Tabla 2, poder dispersante en tiza, n.s. = sin extensión

Polímero	Polímero	Agua (g)	Reducción
P1	Polímero hecho de ácido acrílico, Regulador 1	30	43 mm
P2	Polímero hecho de ácido metacrílico, Regulador 1	30	56 mm
P3	Copolímero hecho de ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo y éter vinílico, Regulador 2	20	101 mm
P4	Polímero hecho de ácido metacrílico, Regulador 1, esterificación posterior	20	150 mm
P5	Copolímero hecho de ácido maleico, éter alílico y éster vinílico, Regulador 1	20	154 mm
P6	Copolímero hecho de ácido metacrílico y metacrilato de metil-poli(oxietileno), Regulador 1	20	153 mm
VP1	Polímero hecho de ácido acrílico, regulador de fosfito de sodio	30	41 mm
VP2	Polímero hecho de ácido metacrílico, regulador de fosfito de sodio	30	51 mm
VP3	Copolímero hecho de ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo y éter vinílico, Regulador fosfito de sodio	20	n.s.
VP4	Polímero hecho de ácido acrílico, regulador de fosfito de sodio, esterificación posterior	20	146 mm
VP5	Copolímero hecho de ácido maleico, éter alílico y éster vinílico, regulador de fosfito de sodio	20	150 mm
VP6	Copolímero hecho de ácido metacrílico y metacrilato de metil-poli(oxietileno), regulador de fosfito de sodio	20	123 mm
-	Sin polímero	30	n.s.



- 5 en donde R_1 representa H, un grupo alquilo, preferiblemente con 1 - 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo, preferiblemente con 7 - 20 átomos de carbono, o la fórmula (XI)



- 10 en donde el sustituyente A representa independientemente un grupo alquileo C_2 a C_4 , el índice q representa un valor de 2 a 300, en particular de 2 a 50, lo más preferiblemente de 3 a 10, el índice n representa un valor de 2 a 4, preferiblemente un valor de 2, y el índice r representa un valor de 0 a 1,

en donde R_2 , R_3 y R_4 representan independientemente H, CH_3 , $COOH$ o CH_2-COOH ,

R_5 representa $-CH_2-CH_2$ o $-CH_2-CH(CH_3)$ y

R_6 representa O o N

- 15 y R_7 representa un polímero que comprende al menos un monómero **M** en estado polimerizado, en donde R_7 tiene un peso molecular de 500 - 200.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 - 50.000 g/mol,

en donde el monómero **M** se selecciona del grupo que comprende:

- ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (C_3 a C_6) monoetilénicamente insaturados y sus ésteres de alquilo C_1-C_{20} y ésteres de (metil-) poli(oxialquileo), sus amidas, nitrilos y anhídridos,
- (met)acrilatos de alquilo ($C_1 - C_{20}$), (met)acrilamidas de alquilo ($C_1 - C_{20}$), (met)acrilonitrilos de alquilo ($C_1 - C_{20}$) y (met)acrilatos de (metil) poli(oxialquileo),
- ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono,
- éteres vinílicos y éteres alílicos de alcoholes que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono, éteres alílicos de (metil-) poli(oxialquileo), éteres vinílicos de (metil-) poli(oxialquileo),
- hidrocarburos alifáticos con 2 a 10 átomos de carbono y 1 o 2 dobles enlaces olefínicos, N-vinilamidas cíclicas y de cadena abierta,

y mezclas de estos monómeros.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la sustancia en polvo se selecciona del grupo que comprende arcillas, pasta de porcelana, polvo de silicato, tiza, hollín, harina de roca, pigmentos, talco, polvos de plástico y aglutinantes minerales.

3. Uso según la reivindicación 2, caracterizado por que la sustancia en polvo es un aglutinante mineral.

4. Uso según la reivindicación 3, caracterizado por que la sustancia en polvo es un aglutinante mineral.

5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sustancia en polvo es una suspensión de materia sólida, en particular una suspensión acuosa.
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los monómeros **M** se seleccionan del grupo que comprende:
- 5
- ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (C_3 a C_6) monoetilénicamente insaturados y sus ésteres de alquilo C_1 - C_{20} y ésteres de (metil-) poli(oxialquileno), sus amidas, nitrilos y anhídridos,
 - (met)acrilatos de alquilo (C_1 - C_{20}), (met)acrilamidas de alquilo (C_1 - C_{20}), (met)acrilonitrilos de alquilo (C_1 - C_{20}) y (met)acrilatos de (metil) poli(oxialquileno),
- 10
- ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono,
 - éteres vinílicos y éteres alílicos de alcoholes que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono, éteres alílicos de (metil-) poli(oxialquileno), éteres vinílicos de (metil-) poli(oxialquileno).
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por que los monómeros **M** son mezclas de las siguientes clases de monómeros:
- 15
- ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (C_3 a C_6) monoetilénicamente insaturados y sus ésteres de alquilo C_1 - C_{20} y ésteres de (metil-) poli(oxialquileno), sus amidas, nitrilos y anhídridos,
 - (met)acrilatos de alquilo (C_1 - C_{20}), (met)acrilamidas de alquilo (C_1 - C_{20}), (met)acrilonitrilos de alquilo (C_1 - C_{20}), y (met)acrilatos de (metil) poli(oxialquileno),
- 20
- éteres vinílicos y éteres alílicos de alcoholes que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono, éteres alílicos de (metil-) poli(oxialquileno), éteres vinílicos de (metil-) poli(oxialquileno).
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por que los monómeros **M** son mezclas de las siguientes clases de monómeros:
- 25
- ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (C_3 a C_6) monoetilénicamente insaturados y sus ésteres de alquilo C_1 - C_{20} y ésteres de (metil-) poli(oxialquileno), sus amidas, nitrilos y anhídridos,
 - ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono,
 - éteres vinílicos y éteres alílicos de alcoholes que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono, éteres alílicos de (metil-) poli(oxialquileno), éteres vinílicos de (metil-) poli(oxialquileno).
- 30
9. Método para mejorar las propiedades de flujo de sustancias en polvo, caracterizado por que se añade un polímero de fórmula (XIV) según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8 a una sustancia en polvo.
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado por que la sustancia en polvo es un aglutinante mineral.
11. Mezcla que contiene polímeros de fórmula (XIV) según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8 y sustancias en polvo.
- 35
12. Mezcla de aglutinantes que contiene polímeros de fórmula (XIV) según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8 y aglutinantes hidráulicos.
13. Material de construcción basado en un aglutinante hidráulico que contiene un polímero de fórmula (XIV) según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8.