

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 996**

51 Int. Cl.:

C08F 8/32	(2006.01)	C09K 8/00	(2006.01)
C08F 8/14	(2006.01)		
C04B 24/24	(2006.01)		
C08F 20/28	(2006.01)		
C08F 20/58	(2006.01)		
C08G 81/02	(2006.01)		
C04B 24/26	(2006.01)		
A61K 8/00	(2006.01)		
C11D 1/00	(2006.01)		
D21H 21/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2008 E 08870748 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2247628**

54 Título: **Método mejorado de producción de polímeros peine mediante la adición de un antioxidante, polímeros resultantes y sus usos**

30 Prioridad:

17.01.2008 FR 0800233

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

04.06.2014

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S. (100.0%)
35, rue Ampère Z.I. Lyon Nord
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**SUAU, JEAN-MARC y
PLATEL, DAVID**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 464 996 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

Método mejorado de producción de polímeros peine mediante la adición de un antioxidante, polímeros resultantes y sus usos

5 La presente invención se refiere a la mejora de un método de síntesis de un polímero peine, que tiene una cadena (met)acrílica principal sobre la que se fijan los grupos laterales polioxialquilados.

10 Es sabido que dichos polímeros contribuyen a propiedades beneficiosas en términos de fluidez, maniobrabilidad, o reducción de su contenido en agua, en particular para composiciones a base de aglutinantes hidráulicos.

15 Durante muchos años, el experto en la materia se ha basado en cuatro métodos para la preparación de dichos polímeros. El más antiguo consiste en la creación de un copolímero de anhídrido maleico con otro monómero hidrófobo en presencia de un disolvente orgánico (como tolueno o metiletilcetona), sobre el que se injertan las cadenas laterales oxialquiladas (por ejemplo, véase el documento WO 97/39037). No obstante, los disolventes orgánicos siguen siendo sustancias peligrosas de las que es difícil deshacerse.

20 El segundo método de síntesis consiste en la copolimerización en un medio disolvente o acuoso, de un monómero (met)acrílico y un macromonómero de poliéter metacrílico (véanse los documentos de Estados Unidos 2001/001797 y FR 2.861.399). En este caso, el alto precio del macromonómero (met)acrílico inicial constituye un obstáculo para la implementación de dicho método.

25 Un tercer método de síntesis consiste en la copolimerización, en un medio disolvente o acuoso, de un macromonómero vinílico con cadenas oxialquiladas colgantes con un monómero (met)acrílico (véase documento de Estados Unidos 2004/235687). Como en el caso anterior, el precio del macromonómero inicial constituye un obstáculo para el experto en la materia.

30 Existe un cuarto método de síntesis que consiste en la escenificación de un homo- o copolímero de ácido (met)acrílico usando un alcoxi polioxialquilenol en un medio disolvente (véase documento EP 1.016.638) o un medio acuoso (véase documento FR 2.776.285). No obstante, este método no produce resultados satisfactorios.

35 Así, se ha desarrollado un nuevo método para la fabricación de estos polímeros peine de acuerdo con el documento FR 2.900.930, que pone remedio a los inconvenientes de las técnicas de síntesis que implementan disolventes peligrosos o macromonómeros caros, y que da lugar a mayores rendimientos que los obtenidos por la esterificación en un medio acuoso.

40 La novedad de este método consiste en la realización de la reacción de esterificación sobre un homo- o copolímero de ácido (met)acrílico en estado seco. En términos concretos, el homo- o copolímero de ácido (met)acrílico se introduce en forma seca en el medio fundido que contiene los grupos que sirven para completar la funcionalización: la reacción de síntesis tiene lugar a una temperatura por encima de 100 °C. Así, el tiempo de reacción se reduce enormemente (dando lugar a una tasa de conversión determinada) en comparación con la misma síntesis realizada en un medio acuoso.

45 En el documento FR 2.900.930, la tasa de conversión se mide mediante el índice ácido con la valoración de las funciones carboxílicas: las funciones carboxílicas dosificadas son las funciones que no reaccionan. Este documento extiende el propio concepto de injerto sobre un polímero seco a reacciones de amidificación con una alcoxi polioxialquilenamina y la etoxilación con un óxido de alquileno.

50 En base a la invención producida en el documento FR 2.900.930, el Solicitante ha usado GPC para dosificar la cantidad de grupos metoxi que no reaccionan, cuando se esterifica un ácido polimetacrílico mediante metoxipolietilenglicol. Como se ha demostrado por los ensayos nº 1 y 2 de la presente Solicitud, el valor obtenido es elevado debido a que es igual al 20 % en peso del metoxipolietilenglicol inicial. No obstante, el método de valoración de grupos carboxílicos revela una desaparición total de las funciones ácidas: esto demuestra que la reacción de esterificación fue total.

55 Al tratar de explicar estos resultados, que parecen contradictorios, el Solicitante ha sido capaz de identificar en dicho método un problema técnico desconocido hasta la fecha: la presencia de reacciones secundarias, que parecen estar catalizadas por la elevada temperatura de reacción, y que dan lugar a una liberación de las cadenas metoxi colgantes. Con el fin de remediar dicho inconveniente, posteriormente se ha diseñado con éxito un método para la mejora de la técnica propuesta por la técnica anterior.

60 Esta mejora consiste en la implementación de al menos un antioxidante, antes y/o después de la fase de funcionalización, que posibilita la reducción de la cantidad de funciones que no reaccionan, tal y como se determina mediante GPC. Por tanto se pretendía limitar muy significativamente el número de reacciones oxidativas secundarias, que dan lugar a una liberación de las cadenas colgantes: como consecuencia se mejora enormemente

65

el rendimiento de la reacción. Antioxidante se refiere a una sustancia que tiene la capacidad de limitar la escisión de moléculas y/o la propagación de radicales libres.

Además del efecto técnico muy notable relacionado con la implementación de este antioxidante, la inventiva de la presente invención también se basa en la actualización de un problema técnico desconocido hasta ahora en un método ya conocido: el de la liberación de las cadenas colgantes del polímero peine por efecto de la temperatura. Al resolver este problema, el Solicitante ha mejorado con éxito un método fundamental de la técnica anterior, debido a que permite que la persona experta en la materia eluda técnicas peligrosas (disolvente) y/o costosas (macromonómeros iniciales). Por tanto el experto en la materia tiene la opción de producir rápidamente, con un bajo coste sin disolvente y con un alto rendimiento, polímeros peine que tienen una cadena (met)acrílica principal sobre la que se fijan los grupos laterales polioxilquilados.

Así, un primer objeto de la invención consiste en un método de fabricación de polímeros peine que tienen una cadena (met)acrílica principal y grupos laterales polioxilquilados, que consiste en:

a) la producción de una solución que contiene al menos un homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico con al menos otro monómero;

b) el secado de la solución obtenida en la etapa a), a fin de obtener un homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico con al menos otro monómero en estado seco,

c) la mezcla del producto en estado seco obtenido de acuerdo con la etapa b) con al menos un alcoxi polioxilquilenglicol en estado fundido, y/o al menos una alcoxi polioxilquilenamina en estado fundido, y/o al menos un óxido de alquileno en estado líquido o gaseoso,

d) la funcionalización del homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico mediante:

- esterificación con al menos un alcoxi polialquilenglicol,
- y/o amidificación con al menos una alcoxi polioxilquilenamina,
- o etoxilación con al menos un óxido de alquileno,

y caracterizado por que se añade un antioxidante durante la etapa a) y/o etapa b) y/o etapa c).

De acuerdo con una primera variante preferente de la invención, el antioxidante es una amina que tiene al menos un grupo aromático sustituido con una cadena alquílica, preferentemente dos grupos aromáticos de los cuales al menos uno está sustituido con una cadena alquílica que tiene de 3 a 9 átomos de carbono, y muy preferentemente el compuesto cuyo número CAS es 68411-46-1. Irganox™ 5057 comercializado por la empresa CIBA™ es un ejemplo comercial de dicho compuesto.

De acuerdo con una segunda variante preferente de la invención, el antioxidante es un compuesto de organofosfato, preferentemente un fosfito aromático y/o alifático, y muy preferentemente seleccionado entre los compuestos cuyos números CAS son 25550-98-5 y 101-02-0. Doverphos™ 7 y Doverphos™ 10 comercializados por la empresa DOVER™ son ejemplos comerciales de dichos compuestos.

El Solicitante hace hincapié en que la inventiva de estas dos variantes preferentes está respaldada en particular por el hecho de que Irganox™ 5057 y Doverphos™ 7 y 10 sólo han sido usados hasta ahora en campos técnicos muy distintos, para estabilizar espumas de poliuretano y poliésteres, respectivamente.

El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura entre 150 °C y 250 °C, preferentemente entre 180 °C y 220 °C.

El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que la etapa c) se lleva a cabo en presencia de un catalizador, dicho catalizador que se selecciona preferentemente entre ácido p-toluenosulfónico e hidróxido de litio.

El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que el alcoxi polioxilquilenglicol es un metoxi polioxilquilenglicol, y preferentemente un metoxi polioxiutilenglicol.

El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que la alcoxi polioxilquilenamina es una metoxi polioxilquilenamina, y preferentemente una metoxi polioxiutilenamina.

El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que el óxido de alquileno es un óxido de etileno, o un óxido de propileno, o una de sus mezclas.

El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que el homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se obtiene mediante métodos de polimerización radicalaria en solución, en emulsión directa o inversa, en una suspensión o por precipitación en disolventes adecuados, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de

transferencia, o mediante procesos de polimerización radicalaria controlada, y preferentemente mediante polimerización mediada por nitróxido (NMP) o mediada por oxima de cobalto, mediante polimerización radicalaria de transferencia atómica (ATRP), o mediante polimerización radicalaria mediada por derivados sulfurados, dichos derivados que se seleccionan entre carbamatos, ditióésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o xantatos.

5 El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que el otro monómero del copolímero de ácido (met)acrílico se selecciona entre:

– al menos un monómero aniónico insaturado de etileno con una función monocarboxílica que preferentemente es ácido acrílico o ácido metacrílico, o sus mezclas;

10 – al menos un monómero etilénicamente insaturado, seleccionado entre al menos un monómero etilénicamente insaturado con una función dicarboxílica, que preferentemente se selecciona entre el ácido crotonico, itacónico, o maleico, o entre anhídridos de ácidos carboxílicos, y preferentemente es anhídrido maleico o se selecciona entre monómeros etilénicamente insaturados con una función sulfónica y preferentemente se selecciona entre ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico, ácido vinilsulfónico, o las sales del ácido de aliletersulfonato, el ácido estirenosulfónico, o se selecciona entre monómeros etilénicamente insaturados con una función fosfórica, y preferentemente se selecciona entre ácido vinilfosfórico, fosfato de etilenglicol metacrilato, fosfato de propilenglicol metacrilato, fosfato de etilenglicol acrilato, fosfato de propilenglicol acrilato, y sus etoxilatos, o entre monómeros etilénicamente insaturados con una función fosfónica, y preferentemente es ácido vinilfosfónico, o se selecciona entre vinilcaprolactona o vinilpirrolidona, o sus mezclas,

– al menos un monómero insoluble en agua, tales como alquil acrilatos o metacrilatos, o sus mezclas,

25 o mezclas de estos monómeros.

El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que el secado del homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico realizada de acuerdo con la etapa b) se lleva a cabo en una secadora por atomización. No obstante, el experto en la materia será capaz de hacer uso de todas las técnicas de secado que le son muy conocidas, con el fin de secar el homopolímero y/o copolímero durante la etapa b).

35 El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que el secado del homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico realizada de acuerdo con la etapa b) se lleva a cabo hasta que se consigue un nivel de contenido de sólidos superior al 80 %, preferentemente del 90 %, y muy preferentemente superior al 95 % del peso de dicho homopolímero y/o dicho copolímero, como se mide por el analizador de humedad halógeno comercializado por la empresa METTLER-TOLEDO™ con el nombre HR83, medición que se lleva a cabo por secado a 150 °C hasta que se logra una pérdida de masa inferior a 1 mg durante 30 segundos.

40 El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que comprende una etapa e) opcional que se produce después de la etapa d), que consiste en la colocación del producto obtenido al final de la etapa d) en una solución acuosa, y a continuación opcionalmente la neutralización total o parcial de dicho producto usando uno o más agentes de neutralización.

45 El método de la invención se caracteriza adicionalmente por que los agentes de neutralización se seleccionan entre aquellos con una función de neutralización monovalente y preferentemente se seleccionan entre cationes alcalinos, y muy preferentemente se seleccionan entre sodio, potasio, litio, amonio, o preferentemente se seleccionan entre aminas primarias, secundarias, o terciarias alifáticas y/o cíclicas, y muy preferentemente se seleccionan entre estearilamina, etanolaminas (mono-, di- o tri-etanolamina), mono- y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, aminometilpropanol, y morfolina, o se seleccionan entre agentes de neutralización que tienen una función de neutralización divalente, y preferentemente se seleccionan entre cationes alcalinotérreos divalentes, y muy preferentemente se seleccionan entre magnesio, calcio y cinc, o se seleccionan entre agentes de neutralización que tienen una función de neutralización trivalente y que consisten preferentemente en aluminio, o se seleccionan entre agentes de neutralización que tienen una función superior a una función de neutralización trivalente, o se seleccionan entre mezclas de los anteriores.

55 Un segundo objeto de la invención se refiere a polímeros peine, en estado seco, que tienen una cadena (met)acrílica principal y grupos laterales polioxilalquilados injertados, caracterizados por que presentan un índice de injerto superior al 70 %, preferentemente del 80 %, y muy preferentemente del 90 %, como se mide mediante GPC. Naturalmente, estos polímeros son aquellos obtenidos por el método descrito anteriormente (evidentemente sin implementar la etapa e) opcional de ponerlos en solución acuosa).

60 Estos polímeros peine, en estado seco, se caracterizan adicionalmente por que presentan un índice de sólidos secos superior al 80 %, preferentemente superior al 85 %, muy preferentemente superior al 90 %, y aún más preferentemente superior al 95 % de su peso, como se mide mediante un analizador de humedad halógeno comercializado por la empresa METTLER-TOLEDO™ con el nombre HR83, medición que se lleva a cabo por secado a 150 °C hasta que se logra una pérdida de masa inferior a 1 mg durante 30 segundos.

Un tercer objeto de la invención se refiere a polímeros peine, en solución acuosa, que tienen una cadena (met)acrílica principal y grupos laterales polioxialquilados injertados, caracterizados por que presentan un índice de injerto superior al 70 %, preferentemente del 80 %, y muy preferentemente del 90 %, como se mide mediante GPC. Naturalmente, estos polímeros son aquellos obtenidos por el método descrito anteriormente, que incluye la implementación de la etapa e) opcional de ponerlos en solución acuosa.

Un cuarto objeto de la presente invención se refiere a formulaciones que contienen materiales minerales u orgánicos, caracterizadas por que contienen al menos un polímero peine de la presente invención.

Estas formulaciones se caracterizan por que son formulaciones acuosas que contienen materiales minerales u orgánicos, dichas formulaciones que se seleccionan entre dispersiones o suspensiones acuosas de materiales minerales u orgánicos, que opcionalmente contienen un agente de dispersión y/o un agente auxiliar de molienda y/o un agente anti-sedimentante y/o un agente espesante, o composiciones acuosas a base de aglutinantes hidráulicos, y preferentemente son cementos, morteros, lechadas, escorias, yesos, o colores de recubrimiento de papel, o pinturas, o formulaciones cosméticas o detergentes, o formulaciones textiles, o formulaciones de cerámica, o lodos de perforación.

Los siguientes ejemplos permiten entender mejor el contenido de la invención, sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

En todos los ejemplos de la presente Solicitud, la tasa de esterificación se calcula haciendo un seguimiento del índice ácido, que hace posible determinar la proporción de funciones ácidas que no han reaccionado (de acuerdo con el método descrito en el documento FR 2.900.930).

El peso molecular del polímero peine fabricado, así como el contenido de metoxipolietilenglicol sin injertar, se determinan por GPC usando el método siguiente.

El sistema cromatográfico está compuesto de un inyector de muestras automático Waters™ 717, un desgasificador en línea ERC 3112, una bomba de HPLC Waters 515, un horno de columna, un refractómetro Waters™ 2410, un detector viscosimétrico de dispersión de luz Viscotek™ T60 A, una columna de seguridad Ultrahydrogel Waters™, una columna lineal Waters™ Ultrahydrogel + 2 columnas Waters Ultrahydrogel 120 (longitud 30 cm, diámetro 7,8 mm) y un sistema informático con el software TriSEC 3.0. La fase móvil se preparó a partir de una solución madre de sulfato de sodio 666 mM filtrada a 0,1 µm. El 10 % de esta solución se mezcla con el 5 % de agua ultra pura qsq de ACN, y se neutraliza a pH 9 con hidróxido de sodio. El caudal es de 0,8 ml/min, la temperatura de las columnas y del refractómetro es de 30 °C, la sensibilidad y el factor de escala del refractómetro son, respectivamente, iguales a 4 y 20. Las muestras tienen 4 mg secos de producto/ml de fase móvil. Se filtran a 0,2 µm antes de la inyección. El volumen de inyección es de 100 µl, y el tiempo de análisis es de 50 min. La calibración se lleva a cabo con el calibrador maestro PEO 21k Viscotek™ con corrección de caudal en el pico negativo de agua y dextrano T70K.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el método de la técnica anterior como se describe en el documento FR 2.900.930, y que no implementa ningún antioxidante.

Comienza poniendo una solución de un homopolímero de ácido metacrílico en una solución al 30 % en peso en agua, y comercializada por la empresa COATEX™ con el nombre de TP 941.

A continuación esta solución se seca. Se añade a la cámara de pre-calentamiento a una temperatura de 85 °C. El producto se inyecta en la cámara de atomización de un secador-atomizador usando una boquilla, a una presión de 60 bares. También se inyecta aire caliente a 300 °C en la cámara de atomización, lo que provoca la evaporación instantánea del agua de la solución polimérica.

El rendimiento de este secado es superior al 99 %, lo que significa que la masa del polímero seco obtenida después del secado es al menos igual al 99 % de la masa del polímero contenido dentro de la solución acuosa de partida.

La temperatura del polímero de salida es igual a 50 °C.

Esta operación de secado es extremadamente rápida, por que sólo dura unos pocos segundos. A continuación se recupera el polímero en forma de polvo seco.

Ensayo nº 1

A continuación, en un reactor de vidrio de 0,25 l equipado con agitación mecánica y un calentador eléctrico, se mezcla:

- 80 g de metoxipolietilenglicol cuya masa molecular es igual a 2000 g/mol, comercializado por la empresa CLARIANT™ con el nombre de Polyglykol™ M 2000, en forma fundida (o 0,04 mol),
- 0,24 g de hidróxido de litio,
- 13,8 g del homopolímero de ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente (o 0,16 mol de ácido metacrílico).

A continuación se lleva a cabo la reacción de esterificación del homopolímero de ácido metacrílico por metoxipolietilenglicol. A continuación todo el conjunto se desgasifica con una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Mientras se agita, la temperatura se incrementa gradualmente a 190 °C, y todo el conjunto se pone al vacío (20 mm de mercurio) con este incremento de la temperatura que lleva 60 minutos. A continuación la mezcla se cocina durante 120 minutos a 190 °C. Todo el conjunto se enfría y se diluye con 78,3 g de agua, y se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 % a pH 8,4.

Antes de la esterificación, el índice ácido (IAi) de la mezcla es igual a 83 g de potasa por gramo de producto. Después de la esterificación, este valor (IAf) es igual a 34 mg de potasa por gramo de producto. El resultado es un consumo total de las funciones alcohol añadidas. Se obtiene un peso molecular de 155.600 g/mol. El contenido de metoxipolietilenglicol sin reaccionar es igual al 20 % en peso del metoxi inicial, o un rendimiento calculado de metoxi efectivamente injertado igual al 57 % en peso del metoxi inicial.

Ensayo nº 2

A continuación, en un reactor de vidrio de 0,25 l equipado con agitación mecánica y un calentador eléctrico, se mezcla:

- 80 g de metoxipolietilenglicol de Polyglykol™ M 2000, en forma fundida (o 0,04 mol),
- 1,9 g de ácido p-toluenosulfónico,
- 13,8 g del homopolímero de ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente (o 0,16 mol de ácido metacrílico).

A continuación se lleva a cabo la reacción de esterificación del homopolímero de ácido metacrílico por metoxipolietilenglicol. A continuación todo el conjunto se desgasifica con una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Mientras se agita, la temperatura se incrementa gradualmente a 190 °C, y todo el conjunto se pone al vacío (20 mm de mercurio) con este incremento de la temperatura que lleva 60 minutos. A continuación la mezcla se cocina durante 120 minutos a 190 °C. Todo el conjunto se enfría y se diluye con 78,3 g de agua, y se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 % a pH 8,4.

Antes de la esterificación, el índice ácido (IAi) de la mezcla es igual a 83 g de potasa por gramo de producto. Después de la esterificación, es igual a 35 mg de potasa por gramo de producto. El resultado es un consumo total de las funciones alcohol añadidas. Se obtiene un peso molecular de 201.100 g/mol. El contenido de metoxipolietilenglicol sin reaccionar es igual al 20,5 % en peso del metoxi inicial, o un rendimiento calculado de metoxi efectivamente injertado igual al 55,5 % en peso del metoxi inicial.

Estos resultados demuestran claramente que la esterificación directa a temperatura elevada del ácido polimetacrílico se lleva a cabo con altos rendimientos si se considera la desaparición de la función ácido. Por otra parte, el alto contenido de polietilenglicol libre demuestra que los grupos metoxi no son estables a estas temperaturas, lo que da lugar a degradaciones térmicas que producen una liberación de las cadenas colgantes.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la invención, es decir, el método que se describe en el documento FR 2.900.930 y en el que se implementa un antioxidante.

Cada una de los ensayos nº 3 a 9 se inicia cogiendo una solución de un homopolímero de ácido metacrílico y secándola de acuerdo con las etapas a) y b) del método de la invención, con un protocolo idéntico al de los ensayos 1 y 2.

Ensayo nº 3

De acuerdo con la etapa c) del método de la invención, en un reactor de vidrio de 0,25 l equipado con una agitación mecánica y un calentador eléctrico, se mezcla:

- 80 g de Polyglykol™ M 2000,
- 0,24 g de hidróxido de litio,
- 13,8 g del homopolímero de ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente (o 0,16 mol de ácido metacrílico),
- 0,20 g de Irganox™ 5057 comercializado por la empresa CIBA™.

De acuerdo con la etapa d) de la invención, a continuación se produce la reacción de esterificación. A continuación todo el conjunto se desgasifica con una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Mientras se agita, la temperatura se incrementa gradualmente a 190 °C, y todo el conjunto se pone al vacío (20 mm de mercurio) con este incremento de la temperatura que lleva 60 minutos. A continuación la mezcla se cocina durante 120 minutos a 190 °C. Todo el conjunto se enfría y se diluye con 128 g de agua, y se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 % a pH 8,4.

Ensayo nº 4

De acuerdo con la etapa c) del método de la invención, en un reactor de vidrio de 0,25 l equipado con una agitación mecánica y un calentador eléctrico, se mezcla:

- 36,1 g de Polyglykol™ M de 2000, en forma fundida,
- 0,24 g de hidróxido de litio,
- 15,68 g del homopolímero de ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente,
- 0,18 g de Irganox™ 5057.

De acuerdo con la etapa d) de la invención, a continuación se produce la reacción de esterificación. A continuación todo el conjunto se desgasifica con una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Mientras se agita, la temperatura se incrementa gradualmente a 210 °C, y todo el conjunto se pone al vacío (20 mm de mercurio) con este incremento de la temperatura que lleva 60 minutos. A continuación la mezcla se cocina durante 30 minutos a 210 °C. Todo el conjunto se enfría y se diluye con 78,3 g de agua, y se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 % a pH 8,4.

Ensayo nº 5

De acuerdo con la etapa c) del método de la invención, en un reactor de vidrio de 0,25 l equipado con una agitación mecánica y un calentador eléctrico, se mezcla:

- 52,1 g de Polyglykol™ M de 2000, en forma fundida,
- 0,24 g de hidróxido de litio,
- 15 g de homopolímero de ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente,
- 0,2 g de Irganox™ 5057.

De acuerdo con la etapa d) de la invención, a continuación se produce la reacción de esterificación. A continuación todo el conjunto se desgasifica con una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Mientras se agita, la temperatura se incrementa gradualmente a 210 °C, y todo el conjunto se pone al vacío (20 mm de mercurio) con este incremento de la temperatura que lleva 45 minutos. A continuación la mezcla se cocina durante 30 minutos a 210 °C. Todo el conjunto se enfría y se diluye con 105 g de agua, y se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 % a pH 8,4.

Ensayo nº 6

De acuerdo con la etapa c) del método de la invención, en un reactor de vidrio de 0,25 l equipado con una agitación mecánica y un calentador eléctrico, se mezcla:

- 44,1 g de Polyglykol™ M de 2000, en forma fundida,
- 0,24 g de hidróxido de litio,
- 15,34 g del homopolímero de ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente,
- 0,2 g de Irganox™ 5057.

De acuerdo con la etapa d) de la invención, a continuación se produce la reacción de esterificación. A continuación todo el conjunto se desgasifica con una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Mientras se agita, la temperatura se incrementa gradualmente a 210 °C, y todo el conjunto se pone al vacío (20 mm de mercurio) con este incremento de la temperatura que lleva 45 minutos. A continuación la mezcla se cocina durante 60 minutos a 210 °C. Todo el conjunto se enfría y se diluye con 89,8 g de agua, y se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 % a pH 8,4.

Ensayo nº 7

De acuerdo con la etapa c) del método de la invención, en un reactor de vidrio de 0,25 l equipado con una agitación mecánica y un calentador eléctrico, se mezcla:

- 80 g de Polyglykol™ M de 2000, en forma fundida,
- 1,9 g de ácido p- toluenosulfónico,
- 13,8 g del homopolímero de ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente,

– 0,20 g de Irganox™ 5057.

De acuerdo con la etapa d) de la invención, a continuación se produce la reacción de esterificación. A continuación todo el conjunto se desgasifica con una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Mientras se agita, la temperatura se incrementa gradualmente a 190 °C, y todo el conjunto se pone al vacío (20 mm de mercurio) con este incremento de la temperatura que lleva 60 minutos. A continuación la mezcla se cocina durante 120 minutos a 190 °C. Todo el conjunto se enfría y se diluye con 128 g de agua, y se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 % a pH 8,4.

Ensayo nº 8

De acuerdo con la etapa c) del método de la invención, en un reactor de vidrio de 0,25 l equipado con una agitación mecánica y un calentador eléctrico, se mezcla:

- 80 g de Polyglykol™ M de 2000, en forma fundida,
- 0,24 g de hidróxido de litio,
- 13,8 g del homopolímero de ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente,
- 0,20 g de Doverphos™ 7 comercializado por la empresa DOVER CHEMICAL™.

De acuerdo con la etapa d) de la invención, a continuación se produce la reacción de esterificación. A continuación todo el conjunto se desgasifica con una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Mientras se agita, la temperatura se incrementa gradualmente a 210 °C, y todo el conjunto se pone al vacío (20 mm de mercurio) con este incremento de la temperatura que lleva 60 minutos. A continuación la mezcla se cocina durante 30 minutos a 210 °C. Todo el conjunto se enfría y se diluye con 128 g de agua, y se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 % a pH 8,4.

Ensayo nº 9

De acuerdo con la etapa c) del método de la invención, en un reactor de vidrio de 0,25 l equipado con una agitación mecánica y un calentador eléctrico, se mezcla:

- 80 g de Polyglykol™ M 2000 comercializado por la empresa CLARIANT™, en forma fundida,
- 0,24 g de hidróxido de litio,
- 13,8 g del homopolímero de ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente,
- 0,20 g de Doverphos™ 10 comercializado por la empresa DOVER CHEMICAL™.

De acuerdo con la etapa d) de la invención, a continuación se produce la reacción de esterificación. A continuación todo el conjunto se desgasifica con una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Mientras se agita, la temperatura se incrementa gradualmente a 210 °C, y todo el conjunto se pone al vacío (20 mm de mercurio) con este incremento de la temperatura que lleva 60 minutos. A continuación la mezcla se cocina durante 30 minutos a 210 °C. Todo el conjunto se enfría y se diluye con 128 g de agua, y se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 % a pH 8,4.

Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ensayo nº	1	2	3	4	5
Técnica anterior (TA)/INvención (IN)	TA	TA	IN	IN	IN
IA _i (mg de KOH/mg de polímero)	83	83	86	188	140
IA _f (mg de KOH/mg de polímero)	34	35	30	130	70
M _w (g/mol)	155600	198000	73950	51200	64400
Índice de injerto (% de metoxi injertado)	57	56	79	91	86

Ensayo nº	6	7	8	9
Técnica anterior (TA)/INvención (IN)	IN	IN	IN	IN
IA _i (mg de KOH/mg de polímero)	160	86	86	86

ES 2 464 996 T3

IA _f (mg de KOH/mg de polímero)	80	30	30	30
M _w (g/mol)	61400	69200	78100	63400
Índice de injerto (% de metoxi injertado)	91	90	96	95

- Estos resultados demuestran claramente que la esterificación directa a alta temperatura de un ácido polimetacrílico se realiza con altos rendimientos si se considera la desaparición de la función ácido. Por otra parte, el alto contenido de grupos polietilenglicol libres, al igual que el alto peso molecular del polímero final, demuestran que los grupos metoxi polioxietileno no son estables a las temperaturas a las que se funcionaliza el ácido polimetacrílico. Esto da lugar a la degradación térmica del polímero peine, lo que produce una liberación de las cadenas de polioxietileno colgantes.
- 5
- 10 En contraste, la implementación de un antioxidante permite obtener, mientras se preserva un grado de sustitución idéntico al nivel de las funciones ácido carboxílico, un polímero injertado cuyo peso molecular es inferior, y con un contenido de grupos polioxietileno que es inferior al de los ensayos 1 y 2: por tanto se mejora enormemente el rendimiento del método de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de polímeros peine que tienen una cadena (met)acrílica principal y grupos laterales polioxilalquilados, que consiste en:
- 5 a) la producción de una solución que contiene al menos un homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico con al menos otro monómero;
- 10 b) el secado de la solución obtenida en la etapa a), a fin de obtener un homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico con al menos otro monómero en estado seco,
- 15 c) la mezcla del producto en estado seco obtenido de acuerdo con la etapa b) con al menos un alcoxi polioxilalquilenglicol en estado fundido, y/o al menos una alcoxi polioxilalquilenamina en estado fundido, y/o al menos un óxido de alquileno en estado líquido o gaseoso,
- 20 d) la funcionalización del homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico mediante:
- esterificación con al menos un alcoxi polialquilenglicol,
 - y/o amidificación con al menos una alcoxi polioxilalquilenamina,
 - o etoxilación con al menos un óxido de alquileno,
- 25 y caracterizado por que se añade un antioxidante durante la etapa a) y/o etapa b) y/o etapa c).
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el antioxidante es una amina que tiene al menos un grupo aromático sustituido con una cadena alquílica, preferentemente dos grupos aromáticos, al menos uno de los cuales está sustituido con una cadena alquílica que tiene de 3 a 9 átomos de carbono y muy preferentemente es el compuesto cuyo número CAS es 68411-46-1.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el antioxidante es un compuesto de organofosfato, preferentemente un fosfito aromático y/o alifático, y muy preferentemente se selecciona entre los compuestos cuyos números CAS son 25550-98-5 y 101-02-0.
- 35 4. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura entre 150 °C y 250 °C, preferentemente entre 180 °C y 220 °C.
- 40 5. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la etapa c) se lleva a cabo en presencia de un catalizador, dicho catalizador que se selecciona preferentemente entre ácido p-toluenosulfónico e hidróxido de litio.
- 45 6. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el alcoxi polioxilalquilenglicol es un metoxi polioxilalquilenglicol, y preferentemente un metoxi polioxi etilenglicol.
7. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la alcoxi polioxilalquilenamina es una metoxi polioxilalquilenamina, y preferentemente una metoxi polioxi etilenaamina.
- 50 8. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el óxido de alquileno es un óxido de etileno, o un óxido de propileno, o una de sus mezclas.
9. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se obtiene mediante métodos de polimerización radicalaria en solución, en emulsión directa o inversa, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de transferencia, o mediante procesos de polimerización radicalaria controlada, y preferentemente mediante polimerización mediada por nitroxidos (NMP) o mediada por oximas de cobalto, mediante polimerización radicalaria de transferencia atómica (ATRP), polimerización radicalaria controlada por derivados sulfurados, dichos derivados que se seleccionan entre carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o xantatos.
- 55 10. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el otro monómero del copolímero de ácido (met)acrílico se selecciona entre:
- al menos un monómero aniónico insaturado de etileno con una función monocarboxílica que preferentemente es ácido acrílico o ácido metacrílico, o sus mezclas;
- 60
- 65

5 - al menos un monómero etilénicamente insaturado, seleccionado entre al menos un monómero etilénicamente insaturado con una función dicarboxílica, que preferentemente se selecciona entre el ácido crotónico, itacónico, o maleico, o entre anhídridos de ácidos carboxílicos, y preferentemente es anhídrido maleico o se selecciona entre monómeros etilénicamente insaturados con una función sulfónica y preferentemente se selecciona entre ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico, ácido vinilsulfónico, o las sales del ácido de aliletersulfonato, el ácido estirenosulfónico, o se selecciona entre monómeros etilénicamente insaturados con una función fosfórica, y preferentemente se selecciona entre ácido vinilfosfórico, fosfato de etilenglicol metacrilato, fosfato de propilenglicol metacrilato, fosfato de etilenglicol acrilato, fosfato de propilenglicol acrilato, y sus etoxilatos, o entre monómeros etilénicamente insaturados con una función fosfónica, y preferentemente es ácido vinilfosfónico, o se selecciona entre vinilcaprolactona o vinilpirrolidona, o sus mezclas,

10 - al menos un monómero insoluble en agua, tales como alquil acrilatos o metacrilatos, o sus mezclas,
15 o mezclas de estos monómeros.

11. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el secado del homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico realizado de acuerdo con la etapa b) se lleva a cabo en una secadora por atomización.

20 12. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el secado del homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico realizado de acuerdo con la etapa b) se lleva a cabo hasta que se consigue un nivel de contenido de sólidos superior al 80 %, preferentemente del 90 %, y muy preferentemente superior al 95 % del peso de dicho homopolímero y/o dicho copolímero, como se mide por el analizador de humedad halógeno comercializado por la empresa Mettler-Toledo™ con el nombre HR83, medición que se lleva a cabo por secado a 150 °C hasta que se logra una pérdida de masa inferior a 1 mg durante 30 segundos.

25 13. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que comprende una etapa e) opcional que se produce después de la etapa d), que consiste en la colocación del producto obtenido al final de la etapa d) en una solución acuosa, y a continuación opcionalmente la neutralización total o parcial de dicho producto usando uno o más agentes de neutralización.

30 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado adicionalmente por que los agentes de neutralización se seleccionan entre aquellos con una función de neutralización monovalente y preferentemente se seleccionan entre cationes alcalinos, y muy preferentemente se seleccionan entre sodio, potasio, litio, amonio, o preferentemente se seleccionan entre aminas primarias, secundarias, o terciarias alifáticas y/o cíclicas, y muy preferentemente se seleccionan entre estearilamina, etanolaminas (mono-, di- o tri-etanolamina), mono- y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, aminometilpropanol, y morfolina, o se seleccionan entre agentes de neutralización que tienen una función de neutralización divalente, y preferentemente se seleccionan entre cationes alcalinotérreos divalentes, y muy preferentemente se seleccionan entre magnesio, calcio y cinc, o se seleccionan entre agentes de neutralización que tienen una función de neutralización trivalente y que consisten preferentemente en aluminio, o se seleccionan entre agentes de neutralización que tienen una función superior a una función de neutralización trivalente, o se seleccionan entre mezclas de los anteriores.

35 15. Polímeros peine, obtenidos mediante un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en estado seco, que tienen una cadena (met)acrílica principal y grupos laterales polioxialquilados injertados, caracterizados por que presentan un índice de injerto superior al 70 %, preferentemente del 80 %, y muy preferentemente del 90 %, como se mide mediante GPC.

40 16. Polímeros peine, en estado seco, de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizados adicionalmente por que presentan un índice de sólidos secos superior al 80 %, preferentemente superior al 85 %, muy preferentemente superior al 90 %, y aún más preferentemente superior al 95 % de su peso, como se mide mediante un analizador de humedad halógeno comercializado por la empresa Mettler-Toledo™ con el nombre HR83, medición que se lleva a cabo por secado a 150 °C hasta que se logra una pérdida de masa inferior a 1 mg durante 30 segundos.

45 17. Polímeros peine, obtenidos mediante un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, en solución acuosa, que tienen una cadena (met)acrílica principal y grupos laterales polioxialquilados injertados, caracterizados por que presentan un índice de injerto superior al 70 %, preferentemente del 80 %, y muy preferentemente del 90 %, como se mide mediante GPC.

50 18. Formulaciones que contienen materiales minerales u orgánicos, caracterizadas por que contienen al menos un polímero peine de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 17.

55 19. Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizadas por que son formulaciones acuosas que contienen materiales minerales u orgánicos, dichas formulaciones que se seleccionan entre dispersiones o suspensiones acuosas de materiales minerales u orgánicos, que opcionalmente contienen un agente de dispersión

y/o un agente auxiliar de molienda y/o un agente anti-sedimentante y/o un agente espesante, o composiciones acuosas a base de aglutinantes hidráulicos, y preferentemente son cementos, morteros, lechadas, escorias, yesos, o colores de recubrimiento de papel, o pinturas, o formulaciones cosméticas o detergentes, o formulaciones textiles, o formulaciones de cerámica, o lodos de perforación.