

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 248**

51 Int. Cl.:

C08J 3/21 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01)
C08G 81/02 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01)
C08F 8/14 (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2012 E 12745856 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2742089**

54 Título: **Polímeros dispersantes con estabilidad térmica mejorada**

30 Prioridad:

11.08.2011 FR 1157306

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

17.12.2015

73 Titular/es:

**CHRYSO (100.0%)
19 Place de la Résistance
92440 Issy-Les-Moulineaux, FR**

72 Inventor/es:

**DESSEROIR, ALEXANDRE;
MAITRASSE, PHILIPPE;
LEMAIRE, MARC;
POPOWYCZ, FLORENCE y
LABOURT-IBARRE, PIERRE**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 554 248 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

Polímeros dispersantes con estabilidad térmica mejorada.

5 [Campo técnico]

[0001] La presente invención se refiere al ámbito de los polímeros útiles en particular en calidad de dispersantes para suspensiones acuosas de partículas minerales, en especial los aglomerantes hidráulicos, a un procedimiento para su preparación, a los polímeros susceptibles de ser obtenidos así, al adyuvante formulado a partir de estos polímeros y a su utilización.

[Estado de la técnica]

[0002] El descubrimiento de las excepcionales propiedades dispersantes de los polímeros con forma de peine del tipo del policarboxilato polialcoxilado (PCP) permitió fabricar pavimentos, morteros, revestimientos autoalisadores y hormigones a base de aglomerantes hidráulicos cada vez de mejor rendimiento.

[0003] El uso de estos polímeros dispersantes puede resultar delicado debido a su escasa resistencia al calor y a los medios oxidantes. En particular, las cadenas de polióxido de alquileo tienden a degradarse por oxidación cuando están expuestas a temperaturas elevadas y/o a una atmósfera oxidante. La degradación del polímero afecta sus propiedades dispersantes.

[0004] Así, la reducida resistencia térmica de los polímeros dispersantes puede plantear problemas en el momento de su pulverización, por secado a alta temperatura, a partir de la solución acuosa polimérica: degradación del polímero o incluso, en ciertas condiciones, riesgo de explosión del polvo de polímero. La limitación de la degradación del polímero impone precauciones costosas como la colocación bajo gas inerte, CO₂ o nitrógeno, de la torre de atomización.

[0005] Además, estos polvos de polímeros dispersantes deben responder a los requisitos exigidos para la obtención de la «clase transporte». Esta clasificación, prevista por el Acuerdo europeo sobre transporte internacional de materias peligrosas por carretera (ADR), requiere en particular un escaso autocalentamiento, caracterizado por el hecho de que una muestra cúbica de 100 mm de lado presenta una temperatura del polvo inferior a 200 °C tras la exposición a una temperatura de 140 °C durante 24 h.

[0006] La reducida resistencia térmica de estos polímeros dispersantes puede imponer además restricciones particulares para su almacenamiento. En efecto, se puede observar una pérdida de rendimiento después de un almacenamiento prolongado de los polímeros pulverizados en un almacén donde la temperatura pueda alcanzar los 50 °C durante varias semanas en el verano.

[0007] Por último, la resistencia térmica reducida limita las posibilidades de utilización de los polímeros dispersantes. Así, actualmente se busca añadir el dispersante en la trituración de los aglomerantes hidráulicos, especialmente del cemento, lo que resulta imposible con un polímero dispersante convencional, que no resiste las elevadas temperaturas ni las condiciones oxidantes de esta etapa de la fabricación.

[0008] Se han propuesto varias soluciones para mejorar la estabilidad térmica de los polímeros dispersantes del tipo de los policarboxilatos polialcoxilados y/o su resistencia en una atmósfera oxidante.

[0009] Ya se conoce así por la EP 1 124 892 cómo estabilizar los polvos de los polímeros de tipo policarboxilatos polialcoxilados agregando a la solución acuosa de estos polímeros agentes antioxidantes elegidos entre fenoles, aminas, fosfitos, tioéteres y tioácidos, antes del secado. Estos agentes, al ser generalmente líquidos e hidrófobos, deben incorporarse por emulsión.

[0010] Debido a su estabilidad relativa, estas emulsiones pueden plantear problemas específicos en el momento del secado. Así, la inestabilidad de las emulsiones, especialmente en presencia de aditivos habituales del tipo del sílice, vuelven delicada la conducción del procedimiento. Se observa así la formación de depósitos en las paredes de la torre de atomización, lo que afecta a la calidad y al rendimiento del procedimiento. Además, la inestabilidad de las emulsiones no siempre permite garantizar la distribución homogénea del agente antioxidante dentro del polvo de polímero. Por otra parte, no se puede descartar que se produzcan pérdidas de agente estabilizador por arrastre con el agua en el momento del secado. El conjunto de estos fenómenos ocasiona riesgos de calentamiento e incluso de explosión del polvo mal protegido en parte.

[0011] Se conoce igualmente por la WO 2011/015761 cómo asociar a un dispersante un agente antioxidante como agente de protección para limitar la degradación del polímero en un medio oxidante, por ejemplo durante la trituración del cemento. Está contemplado igualmente integrar ciertos agentes protectores en el esqueleto del plastificante por copolimerización, especialmente por radicales. Este procedimiento ocasiona un coste sustancial porque requiere un contenido mínimo del 5 % en peso de agente protector en la composición del dispersante. Por

otra parte, el modo operativo propuesto parece difícil de realizar a escala industrial.

[0012] De manera general, se observa por otro lado que las formulaciones de dispersante evolucionan frecuentemente con el tiempo, especialmente por fenómenos como precipitación, coloración, viscosificación, 5 formación de crema, segregación o maduración de Ostwald.

[0013] Por otra parte, la solicitud de patente WO 2009/090471 propone proteger un polímero policarboxílico durante la etapa de esterificación incorporando agentes antioxidantes, como una amina aromática. Estos agentes antioxidantes no están destinados a ser integrados en el polímero, cosa que, de hecho, parece difícil teniendo en 10 cuenta la reactividad de los agentes descritos. Por otra parte, se ha observado que el procedimiento podría dar lugar a la obtención de emulsiones.

[Resumen de la invención]

15 **[0014]** El objeto de la invención es por tanto proponer unos polímeros dispersantes de tipo policarboxilato polialcoxilado que presenten una estabilidad mejorada frente al calor y/o a un medio oxidante y sin los citados inconvenientes.

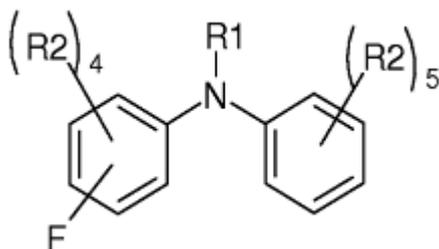
[0015] Este objetivo se alcanza, según la invención, con un polímero en el que los grupos antioxidantes se 20 introducen en el polímero PCP mediante una reacción de injerto. De ese modo, la distribución en la cadena del polímero es homogénea, proporcionándole una estabilización térmica global mejorada.

[0016] La pulverización de estos polímeros, por atomización a partir de su solución acuosa, se puede realizar entonces sin riesgos. El polvo así obtenido puede clasificarse como «estable en el transporte». Además de su 25 excelente resistencia térmica, los polímeros de grupos antioxidantes, según la invención, conservan la misma eficacia dispersante.

[0017] Así, la invención contempla, según un primer aspecto, un polímero que incluye una cadena principal hidrocarbonada con grupos carboxílicos y cadenas polialcoxiladas y de 0,01 a 4 % en peso respecto al peso del 30 polímero final de los grupos antioxidantes injertados en la cadena principal.

[0018] Preferentemente, los grupos antioxidantes incluyen una amina aromática, especialmente una amina con dos sustituyentes aromáticos y, por otra parte, con una función reactiva que permita el injerto, como la 4-aminodifenilamina. 35

[0019] Es especialmente preferible un grupo resultante de un compuesto antioxidante con la siguiente fórmula (I):



40 donde:

R1 es hidrógeno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, o uno o varios ciclos aromáticos condensados en su caso, con entre 1 y 100 átomos de carbono interrumpidos en su caso por uno o 45 varios heteroátomos como O, S, N o P, preferentemente, R1 es hidrógeno;

R2 son idénticos o diferentes y pueden ser, independientemente unos de otros, hidrógeno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, o uno o varios ciclos aromáticos condensados en su caso, con entre 1 y 100 átomos de carbono, interrumpidos en su caso por uno o varios heteroátomos como O, S, N o P, 50 y/o sustituidos en su caso por uno o varios grupos de amina, alcohol, cetona, derivado halogenado, isocianato, acetoacetato, silanol, éster de ácido carboxílico y alcohol, epóxido, carbonato o mercaptano, fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato o carboxilato, preferentemente, R2 es hidrógeno;

F es un grupo amina, especialmente una amina primaria, alcohol, cetona, un derivado halogenado, isocianato, 55 acetoacetato, silanol, éster de ácido carboxílico y alcohol, epóxido, carbonato o mercaptano unido al ciclo aromático en su caso por una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada que incluye hasta 100 átomos de carbono, preferentemente, F es un grupo de amina primaria.

[0020] El compuesto antioxidante se injerta en el polímero por reacción de la función reactiva F con una función reactiva del polímero PCP. Favorablemente, el grupo antioxidante puede ser injertado en particular en la cadena principal por medio de un grupo carboxílico, mediante un enlace de amida o de éster. No obstante, el grupo antioxidante puede injertarse igualmente a través de cualquier otro tipo de enlace covalente.

[0021] El polímero injertado según la presente invención presenta preferentemente una masa molar promedio en peso (Mw) comprendida entre 1000 y 1 000 000, preferentemente entre 5000 y 110 000.

10 **[0022]** En primer lugar, preferiblemente, el polímero está en polvo.

[0023] Favorablemente, incluye entre 0,1 y 4 % en peso de grupos antioxidantes respecto al peso del polímero.

15 **[0024]** Según un segundo aspecto, la invención tiene como objeto un procedimiento de preparación de un polímero que incluye la etapa de:

(i) la esterificación de un compuesto policarboxílico con un alcoxipolialcoxiglicol en presencia de un compuesto antioxidante susceptible de reaccionar en las condiciones de la reacción con una función reactiva conducida por el compuesto policarboxílico para formar un enlace covalente entre el compuesto policarboxílico y el compuesto antioxidante.

[0025] Preferentemente, la etapa (i) se realiza en dos etapas distintas:

(a) la mezcla reactiva se lleva primero a una temperatura comprendida entre 50 y 95 °C y a presión reducida;
25 (b) se prosigue la reacción a continuación calentando a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C a presión reducida y/o bajo un flujo de gas inerte hasta el final de la reacción.

[0026] Por otra parte, el procedimiento puede incluir además una etapa de pulverización del polímero injertado obtenido.

30 **[0027]** La etapa de pulverización puede realizarse entonces directamente a partir del polímero surgido de la etapa (b) . En otra variante, puede realizarse también efectuando las etapas de:

- inmersión en solución acuosa del polímero injertado obtenido; y
35 - pulverización de la solución de polímero obtenida, especialmente por atomización, fisura con fina película en tambor o trituración.

[0028] Según un tercer aspecto, la invención se refiere también al polímero susceptible de ser obtenido por el procedimiento descrito. Preferentemente, se trata de un polímero según la invención en forma de solución, especialmente acuosa, o en forma de polvo.

[0029] Según un cuarto aspecto, la invención tiene como objeto un adyuvante útil en calidad de dispersante de suspensiones de partículas minerales, incluido el polímero según la invención.

45 **[0030]** Preferentemente, el adyuvante según la invención se presenta en forma de solución acuosa transparente. Comprende ventajosamente del 10 al 50 % en peso de polímero así como, en su caso, los aditivos habituales en la materia.

[0031] Según un quinto aspecto, la invención tiene como objeto el uso de un polímero injertado descrito para fluidificar suspensiones de partículas minerales.

[0032] Según un último aspecto, la invención tiene como objeto el uso de un polímero injertado como el descrito para reducir la demanda de agua de las composiciones hidráulicas, especialmente cementeras.

55 **[0033]** Se contempla particularmente este último uso en el cual el polímero se agrega en forma líquida y/o de polvo antes y/o durante la trituración del cemento.

[Descripción detallada de la invención]

60 **[0034]** En el marco de la presente solicitud expuesta, se entiende por «solución» una formulación líquida esencialmente monofásica. Preferentemente, se trata de soluciones límpidas, como demuestra una medición de la turbidez realizada por medio de un turbidímetro TURB 550 IR de la marca WTW inferior a 1000, preferentemente inferior a 100, y especialmente inferior a 50 e incluso a 10. Se contemplan en especial las soluciones acuosas, aunque puedan contener también cantidades minoritarias de otros solventes.

65 **[0035]** Se entiende por «injerto» la modificación de un polímero por reacción con un compuesto diferente de

los monómeros que componen el polímero de partida. Tras la reacción de injerto, el compuesto injertado queda unido al polímero por un enlace covalente, formando un grupo lateral. La existencia de una reacción de injerto puede evidenciarse por la imposibilidad de recuperar de la mezcla reactiva el compuesto injertado por medios de separación física como la extracción con solventes. El injerto del polímero también puede evidenciarse por la
5 detección de los enlaces de amida, éster u otros así formados, por ejemplo por la aparición de bandas de absorción en las respectivas zonas en la espectroscopia de infrarrojos (IR).

[0036] Se entiende por «suspensión de partículas minerales» cualquier dispersión acuosa de un aglomerante de fraguado hidráulico, especialmente cementos como los cementos Portland (CEM I y cementos con adyuvantes
10 como los definidos por la norma EN-197-1), los cementos aluminosos, los sulfatos de calcio anhidros o semihidratados, las materias de adyuvantes de carácter hidráulico o puzolánico como las escorias (como se definen en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.2), por ejemplo las escorias de altos hornos, las cenizas volantes (como se definen en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.4), las puzolanas naturales, los esquistos calcinados (como se definen en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.5), los materiales calcáreos (como se definen en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.6) o los sílices humeantes (como se definen en la norma
15 Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.7) o sus mezclas. También pueden utilizarse otros adyuvantes, no reconocidos actualmente por la norma Cemento NF EN 197-1 (2001). Se trata especialmente de las metacaolinas, como las metacaolinas de tipo A conformes a la norma NF P 18-513, y adiciones silíceas, como las adiciones silíceas de mineralogía Qz conformes a la norma NF P 18-509.
20

[0037] El término engloba igualmente las cargas minerales inertes como los granulados, las arenas, los sulfatos de calcio dihidratados, así como el carbonato de calcio, o la cal hidratada, el sílice, el hidróxido de titanio, los compuestos arcillosos y los óxidos metálicos.

[0038] De manera más concreta, se entiende por «suspensión de partículas minerales» cualquier dispersión acuosa de un aglomerante de fraguado hidráulico, especialmente cementos como los cementos (CEM I y los cementos con adyuvantes tales como los definidos por la norma EN-197-1), los cementos aluminosos, los sulfatos de calcio anhidros o semihidratados, las materias de adyuvantes de carácter hidráulico o puzolánico como las escorias de altos hornos, las cenizas volantes, las puzolanas naturales. El término engloba igualmente las cargas
25 minerales inertes como los granulados, las arenas, los sulfatos de calcio dihidratados, así como el carbonato de calcio, o la cal hidratada, el sílice, el hidróxido de titanio, los compuestos arcillosos y los óxidos metálicos.
30

[0039] Se entiende por «cadena hidrocarbonada» un grupo que comprende átomos de carbono y de hidrógeno, alifático, lineal o ramificado, saturado o insaturado, aromático, arilalquilo o alquilarilo, lineal o ramificado.
35 En el marco de la presente invención, la cadena hidrocarbonada es preferentemente una cadena alifática lineal saturada.

[0040] Se entiende por «grupo antioxidante» cualquier grupo capaz, cuando está presente en concentraciones más reducidas que aquellas de las porciones del polímero susceptibles de oxidarse, de reducir
40 significativamente e incluso de impedir su oxidación (véase Handbook of Anti-oxydants, Segunda Edición, por Lester Packer, Marcel Dekker, 2002, p[4]). Se considerará, en el marco de esta exposición, que una oxidación se ralentiza cuando el tiempo de inducción, medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se explica más adelante, aumenta al menos 100 %, preferentemente 300 %, y especialmente 500 % o más respecto al mismo polímero desprovisto de un agente antioxidante.
45

[0041] Preferentemente, se trata de grupos resultantes del injerto de compuestos antioxidantes que comprenden una función de amina, alcohol o fenol, y especialmente de aminas aromáticas de fórmula I como las definidas anteriormente.

[0042] Se entiende por «compuesto policarboxílico» un polímero o copolímero portador de varias funciones carboxílicas como ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico y/o en su caso otras funciones reactivas como amina, alcohol, aldehído, cetona, derivado halogenado, isocianato, acetoacetato, silanol, éster de ácido carboxílico y alcohol, epóxido, carbonato o mercaptano.
50

[0043] La invención contempla, según un primer aspecto, un polímero que incluye una cadena principal hidrocarbonada con grupos carboxílicos y cadenas polialcoxiladas y de 0,01 a 4 % en peso respecto al peso del polímero final de los grupos antioxidantes injertados en la cadena principal.
55

[0044] Los polímeros según la invención son derivados de polímeros conocidos como «polímeros peines»
60 que constan de una cadena principal hidrocarbonada por una parte y de grupos laterales por otra. De forma más específica, se trata de policarboxilatos polialcoxilados llamados «PCP», caracterizados por la presencia en la cadena principal de grupos carboxílicos y de grupos polioxilalquilados en calidad de grupos laterales. Además, el polímero según la invención comprende grupos antioxidantes en calidad de grupos laterales. En su definición más amplia, los polímeros según la invención son pues polímeros de tipo PCP modificados por injerto de grupos antioxidantes.
65

[0045] La presencia simultánea de estos tres tipos de grupos confiere al polímero según la invención

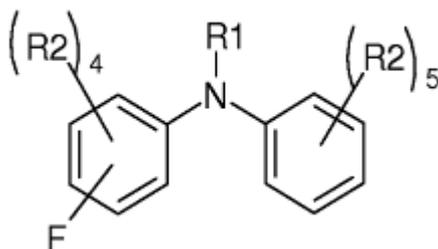
interesantes propiedades en calidad de adyuvante, especialmente de dispersante para composiciones hidráulicas.

[0046] Siempre que no interfieran desfavorablemente con la reacción de hidratación de la composición hidráulica y, por supuesto, que frenen las reacciones de oxidación, los grupos antioxidantes pueden ser de naturaleza muy diversa.

[0047] Se puede tratar en particular de grupos surgidos de aminas, en particular de aminas aromáticas. Se prefiere en particular que los grupos antioxidantes sean impedidos estéricamente. Además, se prefieren especialmente las aminas que comprendan dos sustituyentes aromáticos.

10

[0048] Preferentemente, los compuestos antioxidantes utilizados para la modificación del polímero responden a la siguiente fórmula (I):



15

donde:

R1 es hidrógeno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, o uno o varios ciclos aromáticos condensados en su caso, con entre 1 y 100 átomos de carbono interrumpidos en su caso por uno o varios heteroátomos como O, S, N o P, preferentemente, R1 es hidrógeno;

20

R2 son idénticos o diferentes y pueden ser, independientemente unos de otros, hidrógeno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, o uno o varios ciclos aromáticos condensados en su caso, con entre 1 y 100 átomos de carbono, interrumpidos en su caso por uno o varios heteroátomos como O, S, N o P, y/o sustituidos en su caso por uno o varios grupos de amina, alcohol, cetona, derivado halogenado, isocianato, acetoacetato, silanol, éster de ácido carboxílico y alcohol, epóxido, carbonato o mercaptano, fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato o carboxilato, preferentemente, R2 es hidrógeno;

25

F es un grupo amina, especialmente una amina primaria, alcohol, cetona, un derivado halogenado, isocianato, acetoacetato, silanol, éster de ácido carboxílico y alcohol, epóxido, carbonato o mercaptano unido al ciclo aromático en su caso por una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada que incluye hasta 100 átomos de carbono, preferentemente, F es un grupo de amina primaria.

30

[0049] Preferentemente, el compuesto antioxidante es una amina aromática que comprende una función reactiva con una función carboxílica, por ejemplo un grupo de amina primaria o alcohol. Se prefieren particularmente las aminas derivadas de la difenilamina, como la 4-aminodifenilamina (ADPA), la p-amino-4-metil-difenilamina, la p-amino-4'-etoxi-difenilamina, la p-amino-4'-metoxi-difenilamina y la p-amino-4(N,N-dimetilamino)-difenilamina. Se prefiere muy especialmente la 4-aminodifenilamina (ADPA).

35

[0050] La proporción de grupos antioxidantes en el polímero según la invención puede variar ampliamente. Como se evidenciará a continuación, una proporción de 0,5 % en peso respecto al peso del polímero permite mejorar notablemente la resistencia al calor del polímero. Se ha observado que la resistencia es aún más acusada cuando el polímero comprende entre 1 y 2 % en peso. Aunque la presencia de grupos antioxidantes más allá del 5, o incluso del 4 % en peso, no menoscaba necesariamente el efecto antioxidante, no es deseable, sobre todo con el fin de salvaguardar el carácter económico y las propiedades de aplicación del producto.

40

[0051] Además, los polímeros según la invención comprenden entre 0,01 y 4 %, y en especial entre 0,1 y 4 % másico de grupos antioxidantes.

[0052] El polímero según la invención comprende igualmente en calidad de grupos laterales las cadenas polioialquiladas. Estas cadenas polioialquiladas pueden unirse a la cadena principal directamente o mediante funciones carboxílicas, especialmente por un enlace de éster.

50

[0053] Estos grupos carboxílicos pueden estar especialmente en forma de ácido no disociado o de anhídrido de ácido. Sin embargo, la mayoría de las veces estarán al menos parcialmente neutralizados, esterificados o amidificados.

55

[0054] La proporción molar de los grupos carboxílicos libres en el polímero puede variar de 0 a 99%, en particular de 40 a 97 %.

5 **[0055]** El polímero injertado según la invención presenta generalmente una masa molar media comprendida entre 1000 y 1 000 000 (Mw), preferentemente entre 5000 y 110 000 (Mw) como determina la SEC («size exclusion chromatography», cromatografía líquida por exclusión estérica) en equivalencia de polioxietileno estándar.

10 **[0056]** Según un segundo aspecto, la invención propone un procedimiento de preparación del polímero que comprende los grupos antioxidantes descritos anteriormente.

[0057] Según un modo de realización preferible de la invención, el polímero se prepara mediante un procedimiento de esterificación a partir de prepolímeros, de «posinjerto». El agente antioxidante se introduce también en la etapa de esterificación.

15 **[0058]** Preferentemente, los grupos antioxidantes se introducen con las cadenas polioxilalquiladas en el transcurso de una sola etapa, en lo que se conoce como «one pot reaction», haciendo innecesaria una etapa de aislamiento intermedia. El procedimiento puede efectuarse así de manera rápida y poco costosa.

20 **[0059]** El injerto se realiza preferentemente por reacción de las funciones reactivas del polímero, especialmente de los grupos carboxílicos, con un compuesto antioxidante que comprende una función reactiva, especialmente un grupo de alcohol o de amina, primaria o secundaria.

25 **[0060]** Los grupos antioxidantes se unen preferentemente al polímero mediante la polarización de una función amida o éster.

[0061] Además, la invención tiene como objeto un procedimiento de preparación del polímero descrito anteriormente que comprende la etapa de:

30 (i) la esterificación de un compuesto policarboxílico con un alcoxipolialcoxiglicol en presencia de un compuesto antioxidante susceptible de reaccionar en las condiciones de la reacción con una función reactiva conducida por el compuesto policarboxílico para formar un enlace covalente entre el compuesto policarboxílico y el compuesto antioxidante.

35 **[0062]** El pH de la mezcla reactiva es ventajosamente de acidez reducida, preferentemente comprendido entre 4 y 6.

[0063] El ácido policarboxílico puede ser un polímero que comprende porciones carboxílicas idénticas o diferentes. Se trata preferentemente de un ácido poliacrílico o polimetacrílico. La masa molar en peso Mw del ácido policarboxílico está comprendida preferentemente entre 500 y 10 000.

[0064] El alcoxipolialcoxiglicol comprende preferentemente unidades de óxido de etileno y en su caso de óxido de propileno. Varios alcoholes diferentes pueden ser utilizados ventajosamente. La masa molar en peso Mw del glicol está comprendida preferentemente entre 150 y 10 000.

45 **[0065]** Preferentemente, el ácido policarboxílico no está completamente esterificado. Además, la mayoría de las veces se agregará una cantidad de glicol inferior a la necesaria para garantizar la esterificación completa del polímero, por ejemplo 1 a 40 % del número de las funciones carboxílicas del polímero.

50 **[0066]** De manera más amplia, el compuesto antioxidante puede ser definido como el que comprende un grupo antioxidante y una función reactiva susceptible de reaccionar con una de las funciones del polímero, especialmente un grupo carboxílico, para permitir así el injerto. Por ejemplo, un compuesto antioxidante puede incluir una función de amina primaria o de alcohol que permite, en calidad de función reactiva, el injerto en el polímero por una reacción con las funciones carboxílicas del polímero.

55 **[0067]** No obstante, se pueden contemplar otras hipótesis, como por ejemplo: la cadena principal hidrocarbonada del polímero puede comprender funciones reactivas de tipo amina, alcohol, cetona, derivado halogenado, isocianato, acetoacetato, silanol, éster de ácido carboxílico y alcohol, epóxido, carbonato o mercaptano susceptibles de reaccionar con funciones análogas portadas por el agente antioxidante.

60 **[0068]** La cadena hidrocarbonada principal del polímero injertado se conectará así al grupo antioxidante mediante enlaces covalentes de diferente naturaleza, como:

- Amida: reacción entre amina y ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico y/o éster de ácido y de alcohol
- 65 • Imida: reacción entre amina y anhídrido de ácido carboxílico
- Éster carboxílico: reacción entre alcohol y ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico

- Tioéster: reacción entre mercaptano y anhídrido de ácido carboxílico
 - Éter: reacción entre derivado halogenado y alcohol; reacción entre alcohol y epóxido
 - Sulfuro: reacción entre mercaptano y epóxido, reacción entre mercaptano y derivado halogenado
 - Urea: reacción entre amina e isocianato
- 5
- Uretano: reacción entre alcohol e isocianato; reacción entre carbonato y amina
 - Carbonato mixto: reacción entre alcohol y carbonato
 - Amina II y/o III: reacción entre amina I y derivado halogenado
 - Imina: reacción entre cetona y amina I
 - Cetoamida: reacción entre amina y acetoacetato
- 10
- [0069]** La cantidad de compuesto antioxidante introducida en la mezcla reactiva dependerá del índice de injerto deseado. Ventajosamente, se agregará menos del 4 % en peso respecto al peso seco de polímero.
- [0070]** Preferentemente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo de manera que se realice la
- 15 etapa (i) en dos etapas distintas:
- (a) la mezcla reactiva se lleva primero a una temperatura comprendida entre 50 y 95 °C y a presión reducida;
- (b) se prosigue la reacción a continuación calentando a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C a presión reducida hasta el final de la reacción.
- 20
- [0071]** En otra variante, se puede polimerizar el monómero carboxílico y luego esterificar hasta el nivel deseado los grupos carboxílicos por compuestos polioxialquilados, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente FR 2 776 285, antes de injertar el producto obtenido con un compuesto antioxidante.
- 25
- [0072]** Preferentemente, el compuesto antioxidante es un alcohol o una amina que comprende un grupo antioxidante, prefiriéndose las aminas por su mejor reactividad a baja temperatura.
- [0073]** La reacción de injerto puede ser realizada ventajosamente a una temperatura superior a 120 °C, preferentemente entre 150 y 200 °C, y en particular entre 170 y 180 °C. El agua formada por la reacción se elimina
- 30 entonces de la mezcla reactiva por evaporación y se recupera el producto reactivo en forma de residuo seco.
- [0074]** Los grupos carboxílicos presentes en su caso en el producto reactivo pueden ser neutralizados parcial o totalmente a continuación.
- 35
- [0075]** Según un modo de realización preferible, el polímero según la invención se presenta en forma de solución.
- [0076]** Preferentemente, la pulverización se realiza a partir del polímero en solución. Debido a la estabilidad térmica aumentada del polímero según la invención, la pulverización se puede realizar mediante una técnica habitual
- 40 y económica como la atomización con aire, la fisura, por ejemplo por medio de una técnica de secado con película fina a partir de la solución del polímero. Sin embargo, el polímero puede ser pulverizado también directamente tras la síntesis, por ejemplo por trituración del polímero anhidro fundido y luego enfriado.
- [0077]** Además, según un tercer aspecto, la invención tiene como objeto un polímero de grupo antioxidante
- 45 susceptible de obtenerse por el procedimiento objeto de la invención.
- [0078]** Los polímeros según la invención pueden utilizarse tal cual. Sin embargo, es más ventajoso pulverizarlos o formularlos antes de su utilización para facilitar el transporte, el almacenamiento y la dosificación. Según un modo de realización especialmente preferible, el polímero según la invención se encuentra en forma de
- 50 polvo.
- [0079]** Según un cuarto aspecto, la invención propone un adyuvante para suspensiones de partículas minerales que comprenden el polímero con grupos antioxidantes descrito.
- 55
- [0080]** Para facilitar la puesta a punto y la dosificación, el adyuvante puede presentarse en forma de solución en un solvente adecuado. En efecto, gracias a la incorporación de las funciones antioxidantes al polímero, ya no hay problemas de disolución del antioxidante, el polímero protegido contra la oxidación es soluble y puede ser formulado fácilmente en forma de solución. Por tanto, desaparecen los problemas de segregación, sedimentación o floculación observados con emulsiones y el almacenamiento es más fácil.
- 60
- [0081]** Preferentemente, el solvente apropiado comprende o está constituido por agua. En ciertos casos, se puede contemplar la adición de otro solvente, como un alcohol o glicol, de manera complementaria o alternativa, por ejemplo para facilitar la disolución.
- 65
- [0082]** La concentración en polímero del adyuvante depende principalmente de la aplicación contemplada.

Generalmente, la formulación del adyuvante comprende de 1 a 50 %, preferentemente entre 10 y 40 % en peso de polímero respecto al peso total.

5 **[0083]** Gracias al injerto de los grupos antioxidantes, el polímero según la invención la mayoría de las veces es hidrosoluble y forma soluciones lípidas estables en el tiempo.

[0084] En otra variante, el adyuvante puede presentarse también en forma seca, especialmente en polvo. El polvo se realiza o bien directamente a partir del polímero seco obtenido tras la síntesis o bien a partir del polímero sumergido en solución.

10

[0085] Se pueden utilizar distintas tecnologías de pulverización del polímero anhidro, como el encapsulado y la subsiguiente trituración, la fisura y subsiguiente trituración o la pulverización por enfriamiento del polímero fundido anhidro (llamado en inglés «spray cooling»).

15 **[0086]** Se pueden utilizar distintas tecnologías de pulverización a partir del polímero en solución, como la atomización, la fisura con película fina en tambor y la trituración. En general, la pulverización de polímeros a partir de solución se controla mejor técnicamente y por eso suele justificar la etapa previa adicional de la inmersión en solución del polímero.

20 **[0087]** La formulación del adyuvante puede incluir además otros aditivos habituales, como agentes antiespumantes, aceleradores, retardadores, agentes hidrófugos, agentes desgasificantes, otros dispersantes, incorporadores de aire o estabilizantes de agentes antiespumantes.

25 **[0088]** Además, la invención propone, según un quinto aspecto, el uso del polímero descrito anteriormente para la fluidificación de suspensiones de partículas minerales y para el mantenimiento de la operatividad de estas suspensiones.

30 **[0089]** Como suspensiones de partículas minerales, se pueden mencionar en concreto los compuestos de cemento y, especialmente, los hormigones, en particular los hormigones prefabricados y los hormigones listos para su empleo.

35 **[0090]** Por otra parte, la resistencia térmica de los polímeros según la invención permite contemplar la preparación de aglomerantes hidráulicos tratados con adyuvantes, especialmente cementeros, en forma seca. Estos aglomerantes presentan una demanda de agua reducida debido a la acción dispersante del polímero según la invención.

[0091] Según un último aspecto, la invención tiene por tanto como objeto el uso de un polímero según la invención para reducir la demanda de agua de las composiciones hidráulicas.

40 **[0092]** La cantidad de adyuvante que se agregará a la suspensión de partículas minerales depende por supuesto de las propiedades buscadas y de la aplicación contemplada. Se observa que, en las composiciones preferidas de la invención, esta dosificación varía sin embargo poco con la naturaleza del medio y, en particular, poco de la composición química de los cementos utilizados.

45 **[0093]** En general, para una composición de cemento, es adecuada para la mayoría de las aplicaciones estándar una dosificación de adyuvante del 0,01 al 2 %, preferentemente del 0,05 al 1 % y especialmente del 0,1 al 0,5 % en peso de polímero respecto al peso del cemento.

50 **[0094]** Orientativamente, la dosificación eficaz de adyuvante para la preparación de un compuesto de hormigón listo para su uso está entre el 0,7 y 1,5 % de una formulación del 20 % en peso de extracto seco respecto al peso de cemento.

55 **[0095]** La introducción de grupos antioxidantes permite conservar el efecto dispersante de los polímeros carboxílicos polioxilalquilados, especialmente previniendo la degradación térmica de las cadenas laterales polioxilalquiladas.

[0096] Se supone que la presencia combinada, en los polímeros de grupos antioxidantes según la invención, de largas cadenas polioxilalquiladas, con efecto de dispersión, y de grupos antioxidantes, con capacidad para suprimir o ralentizar la oxidación, es el motivo de las interesantes propiedades de estos polímeros.

60

[0097] Los polímeros con grupos antioxidantes descritos son por tanto especialmente interesantes como plastificantes de suspensiones de partículas minerales, en particular de compuestos de cemento.

65 **[0098]** En efecto, estos polímeros, debido a su estabilidad frente al calor y/o a la oxidación, pueden ser transportados, almacenados y mezclados, incluso en forma de polvo, sin degradación. En particular, es posible obtener la clasificación transporte para estos compuestos.

[0099] Los polímeros según la invención son solubles y por tanto fácilmente formulados en forma de solución, especialmente acuosa, y presentan una viscosidad reducida, lo que evita los problemas de segregación, sedimentación o floculación observados con emulsiones y garantiza un almacenamiento más sencillo y la facilidad de empleo.

[0100] Debido a su estabilidad térmica y ante la oxidación, los polímeros según la invención pueden incorporarse a composiciones a base de aglomerante hidráulico, especialmente cementos incluso antes de la trituración, sin degradación térmica durante el proceso, con el fin de darles propiedades específicas (cementos prefluidificados, estabilidad de los cementos en el almacenamiento, reducción de la demanda de agua de los cementos). En consecuencia, cabe plantearse preparar una mezcla en forma de polvo, con un aglomerante hidráulico para obtener un polvo organomineral fácil de obtener y estable en el almacenamiento.

[0101] Por otra parte, el polímero según la invención confiere, como se ha demostrado, el efecto fluidificante esperado y las propiedades mecánicas al mismo nivel que los polímeros comparables no estabilizados.

[0102] La invención se explicará mejor a la vista de los siguientes ejemplos y figuras, que no son limitativos.

[Breve descripción de las figuras]

[0103] Las figuras anexas muestran:

FIG. 1: una curva de calorimetría diferencial por barrido (DSC, por sus siglas en inglés) de un polímero, la flecha indica el tiempo de inducción;

FIG. 2: la viscosidad en función de la temperatura de soluciones de polímeros PCP según los ejemplos 3 y 4 y según los ejemplos de referencia 1 y 2;

FIG. 3: la viscosidad en función del gradiente de velocidad de una formulación de revestimiento autoalisador tratado con un adyuvante de un polímero PCP según el ejemplo 4 y según los ejemplos de referencia 1 y 3; y

FIG. 4: una curva de calorimetría diferencial por barrido (DSC) del polímero del ejemplo 4, en forma de polvo y en forma de solución, y del polímero del ejemplo de referencia 2 en forma de polvo.

35 **[EJEMPLOS]**

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

Polímero PCP sin agente antioxidante

[0104] En un matraz de cuatro cuellos calentado, provisto de un agitador y conectado a una bomba de agua, se introducen 100 g de ácido polimetacrílico en solución acuosa al 30 % en peso y, seguidamente, 0,64 g de hidróxido de sodio en solución acuosa al 50 % en peso. En el medio se agregan a continuación 68,9 g (5,6 % molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de polióxido de etileno metoxilado de masa molar promedio en peso $M_w=3800$. La mezcla reactiva se lleva a una temperatura de 80 °C. En este estadio, el medio está claro. Progresivamente se pone el conjunto al vacío hasta una presión de unos 50 mbar y, a continuación, se lleva la temperatura del medio reactivo progresivamente a 175 °C.

[0105] La reacción prosigue durante 2 horas a partir del momento en que el medio reactivo alcanza los 170-175 °C a una presión de 50 mbar. Al avance de la reacción de esterificación le sigue la dosificación de MPEG sin reaccionar, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibración establecida previamente.

[0106] Tras la reacción, se lleva el medio reactivo a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. En este estadio, es visible la presencia de partículas insolubles. Una vez que la temperatura del medio reactivo es inferior a 90 °C, el polímero fundido es diluido al 50 % en peso en el agua, luego se neutraliza a pH 6,5 con ayuda de una solución de hidróxido de sodio y se lleva al 40 % del extracto seco.

EJEMPLO DE REFERENCIA 2

Polímero PCP mezclado con un agente antioxidante (emulsión)

[0107] El polímero en solución y neutralizado a pH 6,5 obtenido en el ejemplo de referencia 1 se mezcla con 0,35 % en peso respecto al peso seco de polímero de ADDITIN® RC7135 (mezcla de derivados de difenilamina comercializada por la sociedad Rhein Chemie, Alemania) y después se diluye al 35 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 3

Polímero PCP mezclado con un agente antioxidante (solución)

[0108] El polímero en solución y neutralizado a pH 6,5 obtenido en el ejemplo de referencia 1 se mezcla con 2 % en peso respecto al peso seco de polímero de 4-aminodifenil amina (número CAS 101-54-2). Se obtiene una solución que contiene algunos insolubles.

EJEMPLO 110 Polímero injertado con un agente antioxidante

[0109] En un matraz de cuatro cuellos calentado, provisto de un agitador y conectado a una bomba de agua, se introducen 100 g de ácido polimetacrílico en solución acuosa al 30 % en peso y, seguidamente, 0,64 g de hidróxido de sodio en solución acuosa al 50 % en peso. En el medio se agregan a continuación 68,9 g (5,6 % molar de las funciones carboxílicas del ácido polimetacrílico) de polióxido de etileno metoxilado de masa molar promedio en peso $M_w=3800$. La mezcla reactiva se lleva a una temperatura de 80 °C. En este estadio, el medio está claro. Se introducen en el reactor 0,5 g de 4-aminodifenilamina, es decir, 0,5 % en peso respecto al peso de polímero seco, que pasan muy rápidamente a la solución. Progresivamente se pone al vacío hasta alcanzar una presión de unos 50 mbar. Al final de la destilación de 2/3 del agua, se lleva el medio a presión atmosférica. La temperatura del medio reactivo se lleva a continuación progresivamente a 175 °C mientras se continua la destilación del agua. A 170-175 °C, se hace progresivamente el vacío hasta lograr una presión de unos 50 mbar.

[0110] La reacción prosigue durante 2 horas a partir del momento en que el medio reactivo alcanza los 170-175 °C a una presión de 50 mbar. Al avance de la reacción de esterificación le sigue la dosificación de MPEG sin reaccionar, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibración establecida previamente.

[0111] Tras la reacción, se lleva el medio reactivo a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. En este estadio, no es visible ninguna formación de granulados. Una vez que la temperatura del medio reactivo es inferior a 90 °C, el polímero fundido es diluido al 50 % en peso en el agua, luego se neutraliza a pH 6,5 con ayuda de una solución de hidróxido de sodio y se lleva al 40 % del extracto seco. La solución de polímero obtenido es clara sin ningún insoluble.

EJEMPLOS 2 A 435 Polímero injertado con un agente antioxidante (variación del índice de injerto)

[0112] El ejemplo 1 se repite según el mismo modo operativo aunque sustituyendo la cantidad de amina introducida como agente antioxidante como se indica en la tabla 1 a continuación. Las soluciones de polímero obtenidas son claras sin ninguna sustancia insoluble.

[0113] El contenido de 4-aminodifenilamina en las soluciones de polímero se mide mediante el siguiente ensayo:

- 1) Disolución de una cantidad conocida de producto en 300 ml de agua.
- 2) Ajuste del pH de la solución acuosa a un valor de 9.
- 3) Triple extracción con 300 ml de acetato de etilo, respectivamente.
- 4) Reunión de las fases orgánicas y lavado con 2 x 200 ml de agua.
- 5) Evaporación del solvente en el rotavapor.
- 6) Recuperación del residuo sólido en 100 g de etanol y dosificación por HPLC con ayuda de una calibración previa.

[0114] El contenido residual de 4-aminodifenilamina de la solución de polímero del ejemplo 4 así medido es de 0,02 % en peso respecto al peso de polímero seco. Teniendo en cuenta el hecho de que el contenido inicial de amina era del 2 % respecto al peso de polímero seco, este resultado evidencia una reacción casi completa de la amina.

[0115] Por otra parte, se constata que el contenido residual de amina no varía con diferentes pH (pH de extracción de 9 y 13), lo que refuerza la hipótesis de una unión de la amina con el polímero en forma covalente.

Tabla 1: Índice de injerto del agente antioxidante

65

EJEMPLO	Cantidad de agente antioxidante [g]	Índice de injerto [% molares*]	Índice de injerto [% en peso**]
1	0,5	0,80	0,50
2	0,75	1,30	0,75
3	1	1,70	1
4	2	3,30	2
Ref. 1	-	-	-
Ref. 2	0,35	-	-
Ref. 3	2,0	-	-
* de las funciones carboxílicas ** respecto al peso del polímero seco			

A. Evaluación de la estabilidad térmica

5 **[0116]** La estabilidad térmica de los polímeros obtenidos según los ejemplos fue evaluada por medición de calorimetría diferencial con barrido (DSC) con aire y comparada con la del polímero del ejemplo de referencia 1. Se realizó el mismo ensayo para evaluar la estabilidad térmica de los polímeros en forma de polvo.

10 **[0117]** Los polvos de los polímeros se prepararon mediante atomización de una solución acuosa del polímero según el ejemplo 4 y el ejemplo de referencia 2 (PCP mezclado con un agente antioxidante en emulsión), respectivamente.

15 **[0118]** Las muestras del polímero resultante de solución se prepararon mediante el depósito de la solución de polímero en una película sobre una placa de vidrio, seguido del secado en autoclave. A continuación se retiró la película seca de polímero de la placa mediante raspado, antes de introducirla en las copelas específicas de la calorimetría diferencial.

[0119] Entonces, se efectuó la calorimetría diferencial en las siguientes condiciones:

20 Subida de 25 °C a 190 °C: 2 °C por minuto y mantenimiento a 190 °C durante 5 horas.

Caudal de aire: 60 ml/min

25 **[0120]** Como indicador de la estabilidad térmica, se constata en las curvas de calorimetría diferencial el tiempo transcurrido antes de la aparición del pico exotérmico de descomposición, llamado tiempo de inducción, indicado por la flecha en la figura 1.

Tabla 2: Estabilidad térmica a 190 °C

EJEMPLO	Tiempo de inducción [min]	Variación del tiempo de inducción [%]
Ref. 1	60	0
Ref. 2	285	375
Ref. 2 (polvo)	272	353
EJ. 1	110	83
EJ. 2	170	183
EJ. 3	215	258
EJ. 4	> 380	> 533
EJ. 4 (polvo)	>380	> 533

[0121] Los resultados de estos ensayos para los polímeros estudiados están agrupados en esta tabla 2.

5

[0122] Se constata en primer lugar que el tiempo de inducción de los polímeros se prolonga sensiblemente en presencia de compuestos antioxidantes. De forma más específica, se constata que la estabilidad térmica de los polímeros PCP aumenta con el índice de injerto de agente antioxidante (ejemplos 1 a 4) por comparación con el mismo PCP que no contiene agente antioxidante (ejemplo de referencia 1). En efecto, la variación del tiempo de inducción está muy bien correlacionada con el índice de injerto, lo que puede explicarse por el buen reparto del agente antioxidante en el polímero.

10

[0123] Por otra parte, se constata que el polímero PCP obtenido según el ejemplo 4 da más estabilidad que el ejemplo de referencia 2, que comprende el polímero y el agente antioxidante en forma de emulsión.

15

[0124] Estos resultados confirman igualmente que la estabilidad de los polímeros PCP injertados según la invención no se ve afectada cuando son pulverizados (véase ejemplo 4 y ejemplo 4 en polvo).

[0125] La curva obtenida para el polímero del ejemplo 4, en forma de solución y de polvo, y del polímero del ejemplo de referencia 2 en forma de polvo está representada en la figura 4. Se observa que la curva obtenida para el polvo del polímero del ejemplo de referencia 2 muestra un pico exotérmico, interpretado como tiempo de inducción mientras ese pico está ausente de las curvas registradas para el polímero según la invención, tanto si está en forma de polvo como de solución.

20

25 B. Viscosidad

[0126] La viscosidad de los polímeros en solución, un parámetro importante puesto que condiciona en particular la facilidad de dosificación, fue evaluada en función de la temperatura del siguiente modo.

30

[0127] La solución de polímero se depositó en la superficie plana de un reómetro con calentamiento por resistencia (BOHLIN INSTRUMENT CVO 100) y se midió la viscosidad a diferentes temperaturas con ayuda de un cono.

[0128] La figura 2 ilustra las curvas de viscosidad obtenidas para los polímeros según la invención y según los ejemplos de referencia, en condiciones idénticas, es decir, neutralizadas a pH 6,5 y en solución al 40 % del contenido seco respectivamente.

35

[0129] Los resultados muestran que las soluciones de polímero obtenidas según el ejemplo 3 y 4 presentan una viscosidad menor que la solución del polímero según el ejemplo de referencia 1, exento de agente antioxidante.

40

C. Evaluación de los rendimientos aplicativos

[0130] Con el fin de evaluar los rendimientos aplicativos de los polímeros según la invención, se evaluó la autodispersión, la viscosidad, el tiempo de fraguado y las resistencias mecánicas de una formulación de revestimiento autoalisador tratado con adyuvantes por los polímeros según la invención y los polímeros de referencia respectivamente.

45

[0131] La formulación del revestimiento autoalisador utilizado para la evaluación, excepto el polímero, se detalla a continuación en la tabla 3. El modo operativo utilizado es el siguiente:

50

Se pesan 480 g de agua del grifo en la cubeta metálica de un mezclador Turbotest Rayneri (VMI Rayneri) provista de una paleta © de ancla y se agregan, con una agitación de 240 rpm, en 20 s los componentes secos previamente mezclados. El momento de adición de los componentes secos constituye el punto de partida de la toma de tiempo. Se mezcla el conjunto con agitación a 800 rpm durante 2 minutos.

5

[0132] Se agrega el polímero PCP en la dosificación indicada en la siguiente tabla 4 a la formulación, a los componentes secos si se trata de polvo y, si no, al agua de amasado.

Tabla 3: formulación del revestimiento autoalisador

10

Componente	Cantidad [% en peso]
Cemento aluminoso	20
Sulfato de calcio	10
Carbonato de calcio	17,62
Carbonato de calcio	15,73
Arena de sílice	34,56
Resina redispersable	1,5
Carbonato de litio	0,05
Ácido tártrico	0,14
Éter de celulosa	0,1
Agente antiespumante	0,1
A/C	24 %

C.1. Autodispersión

[0133] La autodispersión de la formulación de revestimiento preparado como se indicó anteriormente se mide según el siguiente procedimiento.

[0134] Después de la preparación del revestimiento según el modo operativo indicado anteriormente, se coloca un cono de dispersión en el centro de una placa de vidrio, se llena el cono a ras del borde, en los plazos de 3, 7 y 20 minutos después del inicio del amasado.

20

[0135] A continuación se levanta con cuidado verticalmente el cono y se deja gotear unos instantes antes de medir la dispersión en tres diagonales tras la estabilización del flujo (al cabo de unos 3 minutos). Se retiene como resultado el promedio de las tres mediciones (resultado en mm) . Se observa en su caso cualquier particularidad de la dispersión, el aspecto del mortero en la cubeta (p. ej., exudación, segregación).

25

[0136] Los resultados obtenidos para las formulaciones de revestimientos tratados con adyuvantes de polímero según el ejemplo 4 y los polímeros de referencia 1 y 3 con una dosificación de 0,2 % y 0,05 % se recogen a continuación en la tabla 4.

30

Tabla 4: Autodispersión de un revestimiento formulado con adición de un polímero PCP

EJEMPLO	Dosificación*	Autodispersión				
		3 min	7 min	15 min	20 min	25 min
Ref. 1	0,2	155	160	160	160	160
Ref. 3	0,2	160	160	160	160	160
EJ 4	0,2	160	160	162	160	160
Ref. 1	0,05	160	155	155	155	145
Ref. 3	0,05	150	150	150	150	145
EJ 4	0,05	158	160	160	150	150

* en de peso respecto al total de materia seca

[0137] Se constata que los valores de autodispersión con la dosificación de 0,2 % son equivalentes y permanecen estables durante 25 minutos para el polímero de referencia 1 (polímero sin agente antioxidante) y el polímero según el ejemplo 4. Estos resultados indican que el injerto por un agente antioxidante no afecta al rendimiento en cuanto a autodispersión.

[0138] Se observan igualmente con la dosificación de 0,05 % rendimientos equivalentes con el polímero según la invención, comparado con el polímero según el ejemplo de referencia 3 (polímero con agente antioxidante).

[0139] Los resultados de los revestimientos preparados con el polímero según la invención en forma de polvo figuran en la tabla 5 a continuación. Se constata que la pulverización obtenida a partir del polímero injertado no afecta a los valores de autodispersión respecto a un polvo obtenido a partir de una emulsión, siendo los valores medidos equivalentes.

Tabla 5: Autodispersión de un revestimiento de cemento tratado con un adyuvante de un polímero PCP

EJEMPLO	Dosificación*	Autodispersión				
		3 min	7 min	15 min	20 min	25 min
Ejemplo de referencia 2 (polvo)	0,03	116	123	ND	130	ND
	0,05	141	144	ND	148	ND
	0,1	145	150	ND	152	ND
	0,2	148	150	ND	147	ND
Ejemplo 4 (polvo)	0,03	107	126	ND	126	ND
	0,05	146	151	ND	153	ND
	0,1	150	155	ND	155	ND
	0,2	150	155	ND	157	ND

20 C.2. Viscosidad del revestimiento

[0140] Con el fin de comparar el efecto de los polímeros según la invención en la viscosidad del revestimiento, se evaluó la viscosidad en función del gradiente de corte de revestimientos tratados con adyuvantes con una dosificación del 0,2 % según el siguiente procedimiento.

25

[0141] El comportamiento de los revestimientos en las diferentes etapas de la duración práctica de utilización del mortero una vez amasado puede describirse con una medida del perfil de fluidez. Este tipo de mediciones de gradientes de velocidad variable permiten en particular seguir el comportamiento reológico del producto durante el fraguado hidráulico. En efecto, determinados sectores de gradientes de velocidad son directamente representativos del comportamiento del producto en el momento de su almacenamiento, de su bombeo o de su manejabilidad.

30

[0142] El comportamiento reológico de un revestimiento autoalisador de la composición indicada en la tabla 3 se determina de la siguiente manera: 300 g de mortero autoalisador se amasan con la tasa de agua nominal en un recipiente de 0,5 l (d = 9 cm) con ayuda de un mezclador IKA provisto de una pala de 8 cm durante 3 minutos a 800 rpm. Aproximadamente 7 minutos después del inicio del amasado, se miden la viscosidad y la tensión efectuando un barrido del gradiente de velocidad de 0,1 a 1000 s⁻¹ con ayuda de un reómetro (Rhéomat RM260, comercializado por Mettler Toledo) de geometría cilindro-cónica MS DIN 145.

35

[0143] Antes de la medición, se somete a todas las muestras a un mismo esfuerzo mecánico, es decir, un

precorte a 50 s⁻¹ durante 10 segundos, para ponerlas en un estado de estructuración comparable. Se eligen los gradientes de velocidad en una escala logarítmica y las mediciones efectuadas paso a paso a gradientes de velocidad de 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 y 500 s⁻¹ y luego de 500 a 0,1 s⁻¹ mediante la misma secuencia de medición. Además, para tener en cuenta el impacto del gradiente de velocidad en el tiempo necesario para la obtención del equilibrio reológico, se utilizan tiempos de medición más prolongados para gradientes de velocidad reducidos con el fin de garantizar que se alcance el equilibrio reológico. Después de la evaluación preliminar, los tiempos de mediciones retenidos son: 20 segundos para gradientes de velocidad de 0,1, 0,2 y 0,5 s⁻¹, 10 segundos para gradientes de 1, 2 y 5 s⁻¹, 20 segundos para gradientes de 10, 20 y 50 s⁻¹, y 5 segundos para gradientes de 100, 200 y 500 s⁻¹.

10

[0144] Se efectúan diez mediciones de viscosidad para cada gradiente de velocidad. El resultado viene dado por el promedio de estos valores.

[0145] Los resultados obtenidos están recogidos en la figura. 3. Se constata que la velocidad de los revestimientos formulados con un polímero exento de agente antioxidante (ejemplo de referencia 1) es sensiblemente equivalente a la de un revestimiento formulado con un polímero según el ejemplo 4. Esta observación indica que el injerto del polímero con un agente antioxidante no afecta al rendimiento del polímero en cuanto a la viscosidad.

20 C.3. Tiempo de fraguado y resistencia mecánica

[0146] También se evaluaron los valores de tiempo de fraguado y las resistencias mecánicas en flexión y en compresión de las formulaciones de revestimiento autoalisador tratado con adyuvantes estudiadas anteriormente.

[0147] El tiempo de fraguado se determinó según la prueba de la caída de una aguja Vicat tal y como se describe en la norma NF EN 196-3. Los resultados se resumen en la tabla 6 más adelante.

[0148] Con el fin de determinar la resistencia del mortero obtenido, se prepararon las siguientes probetas. Después de la preparación del mortero como se ha descrito, se confeccionan las probetas de medición en moldes metálicos con unas dimensiones de 2 x 2 x 16 cm. Las probetas endurecidas se desmoldan 2 horas después del amasado y se conservan a 23 +/- 2°C y a 50 +/- 5 % HR hasta los plazos de las mediciones.

[0149] La resistencia mecánica en flexión de 3 puntos se determina según una prensa Ibertest con dispositivo de flexión de 3 puntos, cuyo aumento de potencia es de 50 N/s +/- 10 N/s. Se coloca y se centra la probeta en el dispositivo, con la cara nivelada perpendicular a los puntos de apoyo. Luego se inicia el ensayo con los siguientes parámetros:

Sección C1 = 20 mm Cuadrado C2 = 20 mm
Longitud de base = 100 mm Velocidad de contacto 5 = 5 %

40

[0150] La resistencia en compresión se determina en probetas prismáticas en una prensa Ibertest de compresión para probetas prismáticas, cuyo aumento de resistencia es de 2400 N/S +/- 200 N/s. A partir de dos semiprobetas del ensayo de fijación, se coloca y se centra la probeta en el 20 dispositivo, con la cara nivelada perpendicular a los puntos de apoyo. Luego se inicia el ensayo con los siguientes parámetros:

45

Sección C1 = 20 mm Cuadrado C2 = 40 mm
Longitud de base = 100 mm Velocidad de contacto 5 = 15%

Tabla 6: Tiempo de fraguado y resistencias mecánicas

EJEMPLO	Tiempo de fraguado		Resistencia mecánica a la flexión [MPa]		Resistencia mecánica a la compresión [MPa]	
	Inicio	Fin	2h	24h	2h	24h
Ref. 1	64	73	2,4	3,8	11,6	20,8
Ref. 3	57	61	2,9	4,6	13	24,2
EJ 4	71	79	2,3	3,8	11,8	18,8

5 **[0151]** Los resultados de las resistencias en flexión y compresión se promedian para un mismo plazo de medición. Los respectivos resultados del polímero según el ejemplo 4 comparado con los polímeros según el ejemplo de referencia 1 (exento de agente antioxidante) y el ejemplo de referencia 3 (mezclado con un agente antioxidante) se resumen en la tabla 6.

10 **[0152]** También se estudió el tiempo de fraguado de la formulación del revestimiento autoalisador preparado utilizando el polímero en forma de polvo, para diferentes dosificaciones. Los resultados se resumen en la tabla 7 a continuación:

Tabla 7: Tiempos de fraguado para diferentes dosificaciones

EJEMPLO	Dosificación*	Tiempo de fraguado [min]	
		Inicio	Fin
Ejemplo de referencia 2 (polvo)	0,03	54	60
	0,05	59	65
	0,1	72	78
	0,2	103	112
Ejemplo 4 (polvo)	0,03	67	73
	0,05	65	71
	0,1	81	84
	0,2	100	106

15 **[0153]** Los resultados obtenidos muestran que el injerto por un agente antioxidante del polímero PCP no afecta de manera notable al tiempo de fraguado ni a las resistencias en flexión y compresión del material endurecido. Se constata además que estas ventajas también se obtienen cuando el polímero según la invención se utiliza en forma de polvo y es así en una amplia gama de dosificaciones.

20 **[0154]** Los resultados anteriores evidencian que el injerto no afecta a propiedades aplicativas como la viscosidad de la formulación, el tiempo de fraguado o la resistencia mecánica en flexión y en compresión.

25 **[0155]** Los polímeros según la invención ofrecen así la posibilidad de disponer con menor coste de dispersantes poliméricos con estabilidad térmica mejorada.

C.4. Demanda de agua de los cementos tratados con adyuvantes de PCP injertado antes de la trituration

30 **[0156]** Para evaluar la resistencia de los polímeros según la invención a la temperatura del cemento durante la trituration, se evaluó la demanda de agua de los cementos triturados en presencia de polímeros según la invención. A modo de comparación, se realizó la misma prueba también con un polímero no injertado. Un cemento preparado sin polímero sirvió de testigo.

35 **[0157]** El cemento CEM I fue triturado con ayuda de un molino de bolas con calentamiento después de incorporar 2000 ppm de solución de polímero, expresado en % en peso seco respecto al peso del cemento. La trituration se efectuó en un molino con calentamiento a finura Blaine de unos 4000 g/cm². A continuación, se mantuvo el cemento durante 3 horas a 100 °C.

Tabla 8: Demanda de agua según EN 196-3 de un cemento triturado tratado con adyuvantes

EJEMPLO	A/C
Testigo	0,218
Ref. 1	0,220
EJ. 4	0,213

[0158] Las muestras de cemento preparadas fueron entonces amasadas respectivamente con la cantidad de agua requerida para la obtención de una misma plasticidad según la norma francesa EN 196-3. La relación entre la cantidad de agua y la cantidad de cemento se denomina relación A/C.

[0159] Los resultados se resumen en la tabla 8. Se constata que la demanda de agua no se ve afectada cuando un PCP no protegido se agrega al clínker antes de la trituration. En cambio, cuando se agrega al cemento un PCP según la invención, injertado con grupos antioxidantes, se constata que la demanda de agua se redujo, indicando la presencia eficaz de un dispersante. Se puede deducir de estos resultados que el polímero injertado según la invención conserva su capacidad de reductor de agua incluso después de estar expuesto al medio oxidante a temperatura elevada por una duración prolongada.

[0160] En efecto, el polímero según la invención permite obtener un cemento con una demanda de agua mejorada (menor A/C) en aproximadamente un 5 % para el ejemplo 4 respecto al ejemplo de referencia 1.

[0161] En conclusión, la presencia combinada, en los polímeros con grupos antioxidantes según la invención, de grandes cadenas polioxilalquiladas con efecto de dispersión y de grupos antioxidantes con capacidad para suprimir o ralentizar la oxidación de agentes oxidantes parece ser la causa de las particulares propiedades del polímero según la invención. Estos polímeros con los grupos antioxidantes descritos son por tanto especialmente interesantes como plastificantes de las composiciones hidráulicas, sobre todo de compuestos de cemento.

[0162] Debido a su estabilidad térmica y ante la oxidación, los polímeros según la invención pueden incorporarse a composiciones a base de aglomerante hidráulico, especialmente cementos incluso antes de la trituration, sin degradación térmica durante el proceso, con el fin de darles propiedades específicas (cementos prefluidificados, estabilidad de los cementos en el almacenamiento, reducción de la demanda de agua de los cementos). En consecuencia, cabe plantearse preparar una mezcla en forma de polvo, con un aglomerante hidráulico para obtener un polvo organomineral fácil de obtener y estable en el almacenamiento.

[0163] Además, son solubles y por tanto fácilmente formulados en forma de solución, especialmente acuosa, lo que evita los problemas de segregación, sedimentación o floculación observados con emulsiones. Las soluciones son claras, estables y poco viscosas y permiten un almacenamiento más sencillo y la facilidad de empleo.

[0164] La solubilidad en el agua y la resistencia al calor y a la oxidación facilitan la transformación de los polímeros según la invención, puesto que la pulverización puede realizarse de forma más fácil y económica, especialmente por atomización con aire, y por tanto sin necesidad de colocar bajo gas inerte la torre de atomización.

[0165] Debido a su estabilidad frente al calor y/o a la oxidación, estos polímeros pueden ser transportados, almacenados y mezclados, incluso en forma de polvo, sin peligro. En particular, es posible obtener la clasificación transporte para estos compuestos.

[0166] Por otra parte, los polímeros según la invención confieren, como se ha demostrado, el efecto fluidificante esperado y las propiedades mecánicas al mismo nivel que los polímeros comparables no estabilizados.

45 C.5. Comparación de la dispersión de PCP no injertados e injertados

[0167] Para evidenciar el efecto estabilizante del injerto con grupos antioxidantes, se trató con adyuvantes un cemento antes de la trituration con un PCP y un mismo PCP injertado, luego se compararon los rendimientos de los morteros preparados a partir de estos cementos.

50

EJEMPLO DE REFERENCIA A

Polímero no injertado con un agente antioxidante

[0168] En un matraz de cuatro cuellos calentado, provisto de un agitador y conectado a una bomba de agua, se introducen 241,49 g de ácido polimetacrílico en solución acuosa al 30 % en peso y, seguidamente, 1,64 g de hidróxido de sodio en solución acuosa al 50 % en peso. En el medio se agregan a continuación 758,2 g del metoxipolietilenglicol de masa molar promedio en peso Mw = 5000. La mezcla reactiva se lleva a una temperatura de 80 °C. En este estadio, el medio está claro. Progresivamente se pone el conjunto al vacío hasta una presión de unos

50 mbar y, a continuación, se lleva la temperatura del medio reactivo progresivamente a 165 °C.

[0169] La reacción prosigue durante 4 horas a partir del momento en que el medio reactivo alcanza los 160-165°C a una presión de 50 mbar. Al avance de la reacción de esterificación le sigue la dosificación de MPEG sin reaccionar, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibración establecida previamente. Se detiene la reacción cuando la tasa de MPEG residual represente menos del 2 % de la masa reactiva.

[0170] Tras la reacción, se lleva el medio reactivo a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio reactivo es inferior a 90 °C, el polímero fundido es diluido al 50 % con 637,9 g de agua. Se diluyen 300,2 g de solución de polímero con 321,3 g de agua. Se lleva el pH a 6,5 con 4,51 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %. El extracto final es de 25,1 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA B

15 Polímero no injertado con un agente antioxidante

[0171] En un reactor de vidrio de doble capa externa, provisto de un agitador y conectado a una bomba de agua, se introducen 1761,8 g de ácido polimetacrílico en solución acuosa al 30 %, seguidos por 11,15 g de hidróxido de sodio en solución acuosa al 50 % en masa. En el medio se agregan a continuación 2230,1 g de metoxipolietilenglicol de masa molar promedio en peso Mw = 2000. La mezcla reactiva se lleva a una temperatura de 80 °C. En este estadio, el medio está claro. Progresivamente se pone el conjunto al vacío hasta una presión de unos 50 mbar y, a continuación, se lleva la temperatura del medio reactivo progresivamente a 165 °C.

[0172] La reacción prosigue durante 4 horas a partir del momento en que el medio reactivo alcanza los 160-165 °C a una presión de 50 mbar. Al avance de la reacción de esterificación le sigue la dosificación de MPEG sin reaccionar, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibración establecida previamente. Se detiene la reacción cuando la tasa de MPEG residual represente menos del 2 % de la masa reactiva.

[0173] Tras la reacción, se lleva el medio reactivo a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio reactivo es inferior a 90 °C, el polímero fundido es diluido al 50 % con 2553 g de agua. Se diluyen 340,1 g de solución de polímero con 362,3 g de agua. Se lleva el pH a 6,5 con 10,2 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %. El extracto final es de 21,9 %.

Ejemplo A

35 Polímero del ejemplo de referencia A injertado con un agente antioxidante

[0174] En un matraz de cuatro cuellos calentado, provisto de un agitador y conectado a una bomba de agua, se introducen 241,49 g de ácido polimetacrílico en solución acuosa al 30 % en peso y, seguidamente, 1,64 g de hidróxido de sodio en solución acuosa al 50 % en peso. En el medio se agregan a continuación 758,2 g de metoxipolietilenglicol de masa molar promedio en peso Mw = 5000. La mezcla reactiva se lleva a una temperatura de 80 °C. En este estadio, el medio está claro. Se introducen en el reactor 16,7 g de 4-aminodifenilamina, es decir, 2 % en peso respecto al peso de polímero seco, que pasan muy rápidamente a la solución. Progresivamente se pone el conjunto al vacío hasta una presión de unos 50 mbar y, a continuación, se lleva la temperatura del medio reactivo progresivamente a 165 °C.

[0175] La reacción prosigue durante 4 horas a partir del momento en que el medio reactivo alcanza los 160-165 °C a una presión de 50 mbar. Al avance de la reacción de esterificación le sigue la dosificación de MPEG sin reaccionar, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibración establecida previamente. Se detiene la reacción cuando la tasa de MPEG residual represente menos del 2 % de la masa reactiva.

[0176] Tras la reacción, se lleva el medio reactivo a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio reactivo es inferior a 90 °C, el polímero fundido es diluido al 50 % con 632,6 g de agua. Se diluyen 340,1 g de solución de polímero con 362,3 g de agua. Se lleva el pH a 6,5 con 3,02 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %. El extracto final es de 21,7 %.

Ejemplo B

60 Polímero del ejemplo de referencia B injertado con un agente antioxidante

[0177] En un reactor de vidrio de doble capa externa, provisto de un agitador y conectado a una bomba de agua, se introducen 1761,8 g de ácido polimetacrílico en solución acuosa al 30 %, seguidos por 11,15 g de hidróxido de sodio en solución acuosa al 50 % en masa. En el medio se agregan a continuación 2230,1 g de metoxipolietilenglicol de masa molar promedio en peso Mw = 2000. La mezcla reactiva se lleva a una temperatura de 80 °C. En este estadio, el medio está claro. Se introducen en el reactor 54,8 g de 4-aminodifenilamina, es decir, 2% en peso respecto al peso de polímero seco, que pasan muy rápidamente a la solución. Progresivamente se pone el

conjunto al vacío hasta una presión de unos 50 mbar y, a continuación, se lleva la temperatura del medio reactivo progresivamente a 165 °C.

5 **[0178]** La reacción prosigue durante 4 horas a partir del momento en que el medio reactivo alcanza los 160-165 °C a una presión de 50 mbar. Al avance de la reacción de esterificación le sigue la dosificación de MPEG sin reaccionar, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibración establecida previamente. Se detiene la reacción cuando la tasa de MPEG residual represente menos del 2 % de la masa reactiva.

10 **[0179]** Tras la reacción, se lleva el medio reactivo a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Se diluyen 19,4 g de este polímero anhidro en 71,5 g de agua. Se lleva el pH a 6,5 con 1,1 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %. El extracto final es de 21,7 %.

TRITURACIÓN DEL CEMENTO

15 **[0180]** El cemento CEM I, compuesto por 95 % en masa de clínker y 5% de yeso, fue triturado con ayuda de un molino de bolas con calentamiento después de incorporar 1200 ppm de solución de polímero, expresado en % en masa seca respecto al peso del cemento, a los materiales antes de la trituración. La trituración se efectuó a 105 °C ajustando el número de revoluciones para lograr una finura de Blaine cercana a los 3500 g/cm². Se trituraron 5 kg de material en cada operación, siendo la carga de trituración, constituida por bolas de 13 a 30 mm de diámetro, de 20 60 kg. La finura de Blaine se mide según la norma EN 196-6. El poder fluidificante, llamado también poder reductor de agua, del polímero triturado se mide en un mortero preparado según el modo operativo descrito en la página 12 de la patente Lafarge W02011015761. La dispersión se mide 5 minutos después de la preparación del mortero según la norma EN1015-3, «Determinación de la consistencia de un mortero fresco con una mesa vibratoria»: cuanto más importante es la dispersión, mayor es el poder fluidificante del polímero.

25 **[0181]** La tabla 9 reúne las evaluaciones efectuadas:

Tabla 9: Evaluación de la dispersión de polímeros injertados y no injertados con grupos antioxidantes

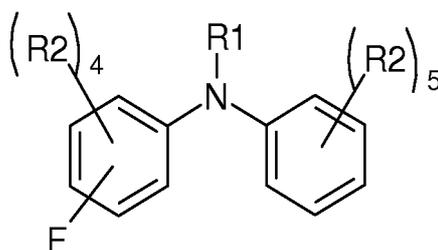
	Ejemplo de referencia A	Ejemplo A	Ejemplo de referencia B	Ejemplo B
Finura Blaine (cm ² /g)	3422	3492	3547	3528
Número total de revoluciones	1700	1800	1600	1600
Dispersión T5 (mm)	205	260	230	265

30 **[0182]** Los resultados muestran que la dispersión es significativamente mayor en los polímeros injertados con un grupo antioxidante, según la invención, comparado con los polímeros de estructura equivalente pero sin antioxidante.

35 **[0183]** Estos resultados evidencian el efecto favorable del hecho de injertar el antioxidante, que puede estar relacionado con un efecto protector de los grupos antioxidantes que permite evitar la degradación del polímero.

REIVINDICACIONES

1. Polímero que incluye una cadena principal hidrocarbonada con grupos carboxílicos y cadenas polialcoxiladas, caracterizado porque contiene de 0,01 a 4 % en peso respecto al peso del polímero final de los grupos antioxidantes injertados en la cadena principal.
2. Polímero según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene entre 0,1 y 4 % en peso de grupos antioxidantes, respecto al peso del polímero.
3. Polímero según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** los grupos antioxidantes contienen una amina aromática.
4. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el grupo antioxidante resulta de un compuesto con la siguiente fórmula (I):



donde:

- R1 es hidrógeno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, o uno o varios ciclos aromáticos condensados en su caso, con entre 1 y 100 átomos de carbono, interrumpidos en su caso por uno o varios heteroátomos como O, S, N o P, preferentemente R1 es hidrógeno; R2 son idénticos o diferentes y pueden ser, independientemente unos de otros, hidrógeno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, o uno o varios ciclos aromáticos condensados en su caso, con entre 1 y 100 átomos de carbono, interrumpidos en su caso por uno o varios heteroátomos como O, S, N o P, y/o sustituidos en su caso por uno o varios grupos de amina, alcohol, cetona, derivado halogenado, isocianato, acetoacetato, silanol, éster de ácido carboxílico y alcohol, epóxido, carbonato o mercaptano, fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato o carboxilato, preferentemente, R2 es hidrógeno; F es un grupo amina, especialmente una amina primaria, alcohol, cetona, un derivado halogenado, isocianato, acetoacetato, silanol, éster de ácido carboxílico y alcohol, epóxido, carbonato o mercaptano unido al ciclo aromático en su caso por una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada que incluye hasta 100 átomos de carbono, preferentemente, F es un grupo de amina primaria.
5. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el grupo antioxidante es injertado en la cadena principal por medio de un grupo carboxílico, mediante un enlace de amida o de éster.
6. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** presenta una masa molar media en peso comprendida entre 1000 y 1 000 000, preferentemente entre 5000 y 110 000 (Mw).
7. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 6 en forma de polvo.
8. Procedimiento de preparación de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye la etapa de: (i) la esterificación de un compuesto policarboxílico con un alcoxipolialcoxiglicol en presencia de un compuesto antioxidante susceptible de reaccionar en las condiciones de la reacción con una función reactiva conducida por el compuesto policarboxílico para formar un enlace covalente entre el compuesto policarboxílico y el compuesto antioxidante.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la etapa (i) se realiza en dos etapas distintas: (a) la mezcla reactiva se lleva primero a una temperatura comprendida entre 50 y 95 °C y a presión reducida; (b) se prosigue la reacción a continuación calentando a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C a presión reducida y/o bajo un flujo de gas inerte hasta el final de la reacción.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9 que incluye además una etapa de pulverización del polímero injertado obtenido.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la etapa de pulverización puede realizarse directamente a partir del polímero surgido de la etapa (b).
12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la etapa de pulverización comprende las etapas

de:

- inmersión en solución acuosa del polímero injertado obtenido; y
 - pulverización de la solución de polímero obtenida, especialmente por atomización, fisura con fina película en tambor o trituración.
- 5
13. Polímero **caracterizado porque** es susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12.
- 10 14. Adyuvante útil como dispersante de suspensiones de partículas minerales, que comprende el polímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o 13.
15. Adyuvante según la reivindicación 14 en forma de solución acuosa clara.
- 15 16. Adyuvante según la reivindicación 15 que comprende 10 a 50 % en peso de polímero así como, en su caso, los aditivos habituales.
17. Utilización de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o 13 para fluidificar suspensiones de partículas minerales.
- 20 18. Utilización de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o 13 para reducir la demanda de agua de compuestos hidráulicos.
19. Utilización de un polímero según la reivindicación 18 en la que el polímero se agrega en forma líquida y/o de polvo antes y/o durante la trituración del cemento.
- 25

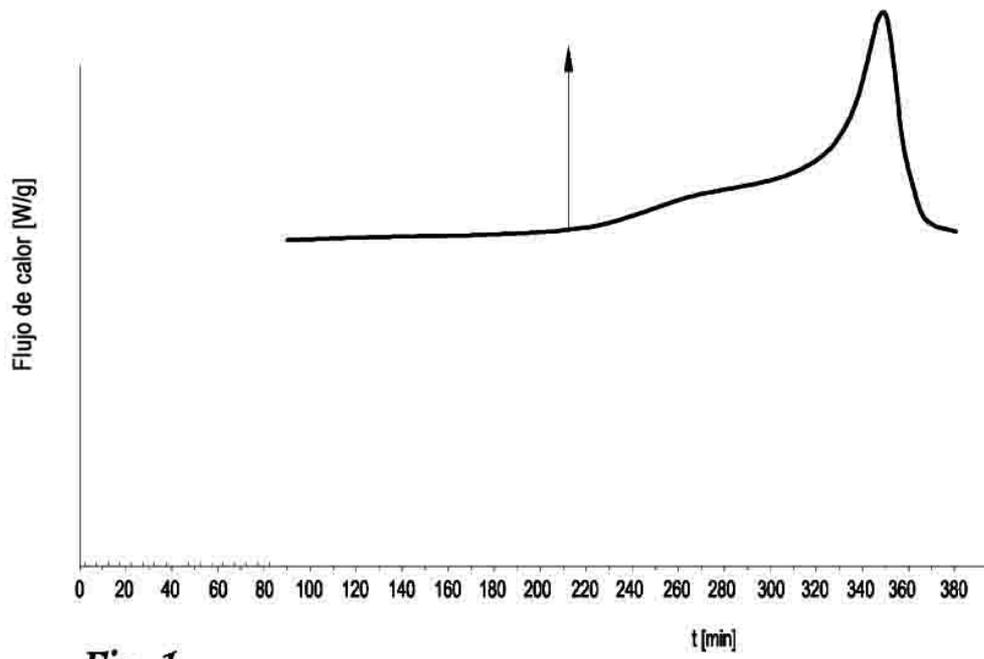


Fig.1

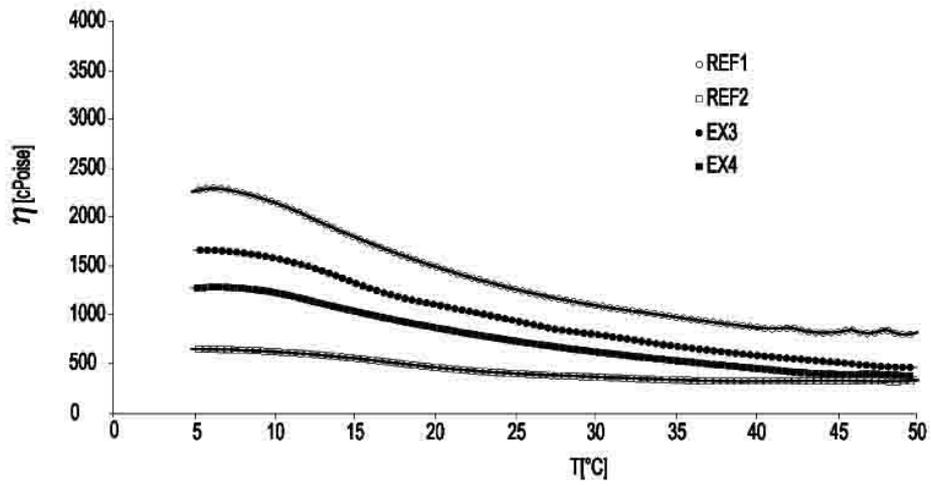


Fig.2

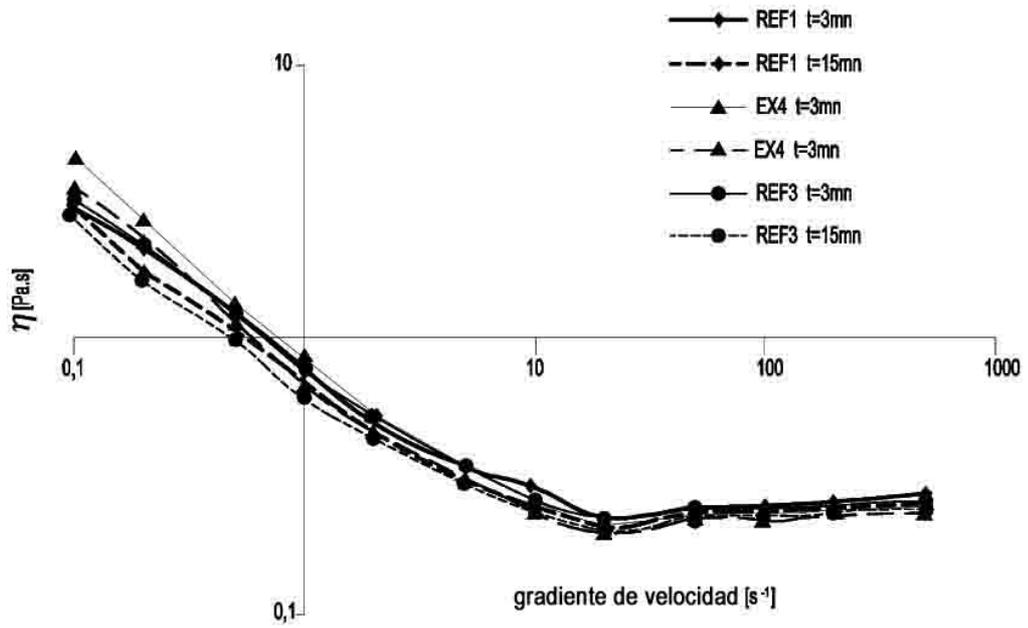


Fig.3

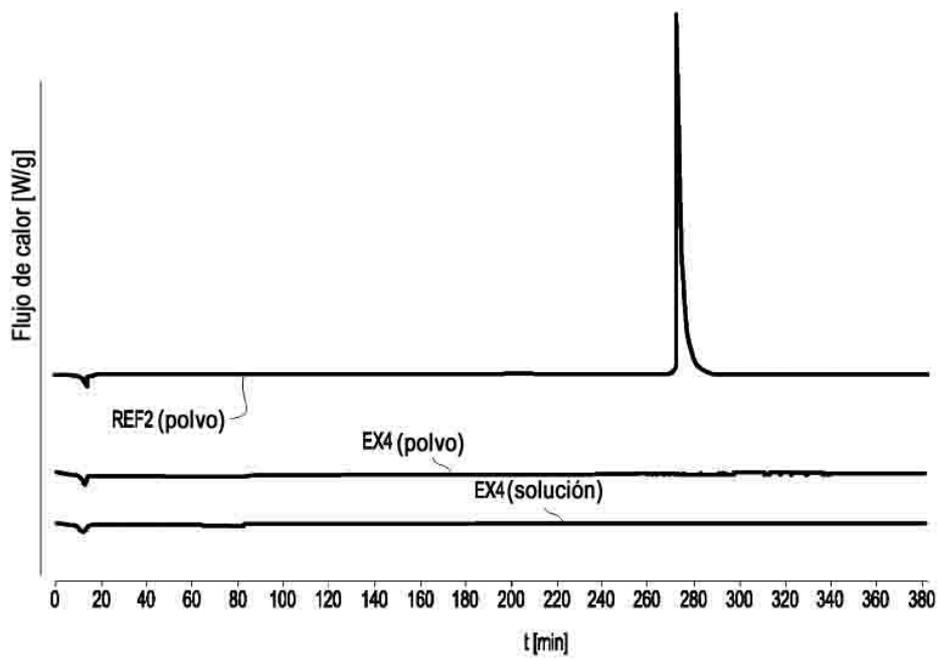


Fig.4