

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 477**

51 Int. Cl.:

C08G 81/00 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2010 PCT/FR2010/050578**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010 WO10112750**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10717672 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2414434**

54 Título: **Procedimiento de preparación de superplastificantes**

30 Prioridad:

01.04.2009 FR 0952098

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

20.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DESSEROIR, ALEXANDRE y
MAITRASSE, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 594 477 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

Procedimiento de preparación de superplastificantes

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de (co)polímeros policarboxilatos polialcoxilados útiles en particular como superplastificantes.
- [0002]** El descubrimiento de las excepcionales propiedades dispersantes de los (co)polímeros peine policarboxilatos polialcoxilados (PCP), también denominados superplastificantes, ha permitido a la tecnología del
10 hormigón avanzar rápidamente; se ha hecho posible fabricar hormigones fluidos mucho más sencillos de aplicar.
- [0003]** Estos superplastificantes son (co)polímeros que presentan una estructura en peine, cuya cadena principal polimérica incluye grupos carboxílicos que llevan cadenas laterales compuestas por secuencias de tipo poliéter.
15
- [0004]** La preparación de estos (co)polímeros por esterificación de un ácido policarboxílico con un poliéter en presencia de un catalizador alcalino se describe en la patente de la empresa Chryso FR2776285.
- [0005]** Sin embargo, este procedimiento no es completamente satisfactorio en términos de cinética de
20 reacción y de conversión del poliéter cuando el polialquilenglicol tiene una masa molar elevada y/o incluye unidades de oxipropileno. Además, puede producir resultados decepcionantes para algunos ácidos policarboxílicos, por ejemplo, los derivados de ácido acrílico y de anhídrido maleico.
- [0006]** Además se sabe usar ácidos fuertes como ácido p-toluensulfónico o metanosulfónico como catalizador
25 de la esterificación del ácido policarboxílico con un poliéter. Sin embargo, durante la reacción con poliéteres de masa molar elevada a una temperatura de 175°C se observan cortes de cadenas, que generan un aumento de la viscosidad del medio de reacción por reacciones de tipo reticulación, gelificación y riesgo de aglutinación del medio de reacción.
- [0007]** El documento US-5.614.017 describe una catálisis de esta reacción con ácidos fuertes, en su caso
30 formados in situ a partir de una sal como triflato de cinc. La reacción se lleva a cabo en condiciones favorables a un corte parcial del poliéter. Se ha constatado que el uso de triflato de cinc limita la tasa de conversión y afecta a la longitud de las cadenas de poliéter.
- [0008]** El objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de preparación de (co)polímeros
35 policarboxílicos polialcoxilados interesante para mejorar la viscosidad de composiciones hidráulicas que permita una buena tasa de conversión incluso cuando el poliéter presenta un alto contenido en grupos oxipropileno y/o una masa molar elevada, o cuando el ácido policarboxílico incluye unidades diferentes de ácido (met)acrílico.
- [0009]** El término «ácido (meta)acrílico» engloba el ácido acrílico y el ácido metacrílico.
40
- [0010]** Estos objetos se alcanzan mediante un procedimiento de preparación de policarboxilatos polialcoxilados en el que se hace reaccionar, en presencia de agua y de un catalizador, a una temperatura comprendida entre 120 y 250°C:
45
- al menos un ácido policarboxílico obtenido por polimerización de al menos un ácido carboxílico insaturado; y
 - al menos un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre capaz de reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido policarboxílico,
- 50 caracterizándose dicho procedimiento porque el catalizador es una sal alcalina o alcalinotérrea de un ácido prótico fuerte.
- [0011]** Por el término «ácido prótico fuerte» se entienden ácidos capaces de liberar uno o varios protones y que presentan un pKa inferior a 0.
55
- [0012]** En la práctica, se ha puesto de relieve que el uso de un ácido prótico fuerte neutralizado permitía mejorar la tasa de conversión de los poliéteres, sin cortes de cadenas, teniendo una actividad catalítica suficiente para permitir la reacción de esterificación.

[0013] Se ha demostrado asimismo que el uso de ciertas sales de ácidos fuertes permite reducir el contenido de los (co)polímeros en compuestos de masa molar elevada.

[0014] Finalmente, se ha observado que los catalizadores propuestos permiten asegurar, sin duda por una mejor compatibilidad entre el ácido policarboxílico y el poliéter, muy a menudo una reacción en medio homogéneo, lo que no siempre sucede con otros catalizadores como LiOH.

[0015] Preferentemente, el catalizador es una sal de un ácido prótico fuerte que incluye un grupo hidrocarbonado. Dichos ácidos pueden elegirse en el grupo constituido por los ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfónicos, los ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilfosfóricos, los ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilfosfónicos y los alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfatos ácidos, en su caso sustituidos por halógeno o por grupos oxialquileno, en particular alquil-polioxialquileno, alquilaril-polioxialquileno, aril-polioxialquileno, siendo el alquileno preferentemente etileno y pudiendo variar el número de motivos de oxialquileno de 0 a 100.

[0016] Se prefieren en particular los catalizadores elegidos entre las sales de ácidos alquilsulfónicos, arilsulfónicos, alquilarilsulfónicos o arilalquilsulfónicos, tales como las sales de sodio, potasio, litio, calcio y magnesio de ácido p-toluensulfónico.

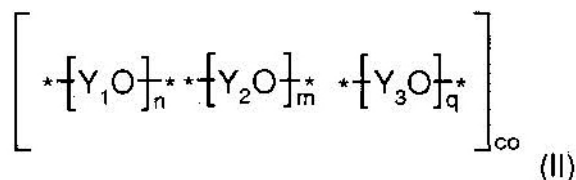
[0017] Ventajosamente, se añade el catalizador en una cantidad del 0,04% al 10% en moles, con respecto al número de funciones carboxílicas del ácido policarboxílico.

[0018] En el procedimiento según la invención, el ácido policarboxílico se elige preferentemente entre los homopolímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico y los copolímeros de ácido (met)acrílico y de ácido maleico o de anhídrido maleico.

[0019] El poliéter puede ser en particular un alquiléter de polialquilenglicol de fórmula:

HO-Q-R³ en la que:

R³ es H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo de 1 a 20 átomos de carbono, y Q tiene la fórmula (II):



en la que:

- Y₁ representa un grupo alquileno de 2 átomos de carbono;
- Y₂ representa un grupo alquileno de 3 átomos de carbono;
- Y₃ representa un grupo alquileno de 4 átomos de carbono;
- n es un número entero que varía de 3 a 500;
- m es un número entero que varía de 0 a 150; y
- q es un número entero que varía de 0 a 150,

[0020] La mención «co» usada como subíndice en los corchetes en la fórmula (II) significa que los grupos Y₁O a Y₃O pueden distribuirse en el grupo Q de una forma cualquiera, en bloques, en secuencia o de forma estadística. Preferentemente, se distribuyen de forma estadística.

[0021] Cuando se introducen varios poliéteres en la mezcla, no es necesario que ninguno incluya grupos Y₂O o Y₃O. Sin embargo, la relación media n/(n+m+q) varía preferentemente entre 0,2 y 1, preferentemente entre 0,5 y 0,99.

[0022] Según un modo de realización preferido, se añade del 5 al 80% en moles, y ventajosamente del 20 al 70% en moles de poliéter, con respecto al número de funciones carboxílicas disponibles del ácido policarboxílico.

[0023] El (co)polímero puede obtenerse por esterificación parcial catalizada por la adición de una sal tal como se define anteriormente. Dicha esterificación no conduce a una ruptura significativa de las cadenas de poliéter, aun cuando el peso molecular medio en peso del poliéter antes de la esterificación es sustancialmente igual al de las cadenas poliéter del dispersante obtenido por el procedimiento según la invención.

[0024] Preferentemente, la sal usada como catalizador de la esterificación parcial se elige entre las sales de ácidos orgánicos próticos fuertes tales como los ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfónicos, los ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilfosfóricos, los ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilfosfónicos y los alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfatos ácidos. Estos ácidos pueden ser sustituidos en su caso por halógeno o por grupos alcoxilo, en particular óxido de alquil-polialquileno, óxido de alquilaril-polialquileno, óxido de aril-polialquileno, siendo el alquileno preferentemente etileno y pudiendo variar el número de motivos de oxialquileno de 0 a 100. A modo de ejemplo, la empresa COGNIS propone una sal de sodio de sulfatos de alcohol que incluye de 12 a 14 átomos de carbono etoxilados con 4 motivos de óxido de etileno.

[0025] Se obtienen muy en particular las sales de los ácidos alquilsulfónicos, alquilarilsulfónicos o arilalquilsulfónicos como las sales del ácido p-toluensulfónico.

[0026] El catalizador es una sal alcalina o alcalinotérrica de los ácidos definidos anteriormente, e incluye en particular las sales de Na, K, Li, Ca y Mg.

[0027] Es preferible usar cationes poco susceptibles de formar complejos con los grupos carboxílicos del ácido policarboxílico, lo que podría tener como efecto liberar el catalizador en su forma ácida, conllevando así un riesgo de corte de las cadenas del poliéter. Como sales se prefieren en particular las que permiten una reacción en medio homogéneo. Entre estas sales, se puede mencionar en particular el p-toluensulfonato de sodio.

[0028] Generalmente, es preferible añadir al medio de reacción al menos el 0,04% en moles de catalizador con respecto al número de funciones carboxílicas del ácido policarboxílico. Más preferentemente, la cantidad de catalizador sera como máximo igual al 10% en moles con respecto al número de funciones carboxílicas del ácido policarboxílico.

[0029] Preferentemente, el ácido policarboxílico usado para preparar el (co)polímero se obtiene por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene como componente esencial el ácido (met)acrílico. Se entiende por «componente esencial» una proporción de al menos el 50%, preferentemente al menos el 80%, y muy en particular al menos 90% en masa del componente con respecto a la totalidad de los monómeros. Según una forma de realización, el ácido policarboxílico se obtiene por polimerización de ácido (met)acrílico, con exclusión de otros monómeros. En su caso, el ácido policarboxílico puede obtenerse también de otros comonómeros que comprenden una funcionalidad diferente de un ácido carboxílico con una o varias insaturaciones etilénicas que pueden copolimerizarse con el ácido (met)acrílico, tales como el ácido maleico y el anhídrido de ácido maleico.

[0030] Entre estos monómeros, se pueden mencionar en particular los (met)acrilatos de alquilo (R = C1 a C22), los derivados aromáticos y los derivados de vinilmetalilo. Son interesantes muy en particular los monómeros que contienen funciones de ácidos fuertes tales como los ácidos sulfónicos, los sulfatos ácidos, los ácidos fosfóricos y los ácidos fosfónicos ya que estos monómeros pueden desempeñar el papel de catalizador cuando se neutralizan total o parcialmente.

[0031] Preferentemente, el ácido policarboxílico es un homopolímero y/o un copolímeros de ácido (met)acrílico o un copolímero de ácido (met)acrílico y de ácido maleico o de anhídrido maleico.

[0032] La masa molar media en peso Mw del ácido policarboxílico implementada en el procedimiento según la invención está comprendida preferentemente entre 500 y 60.000.

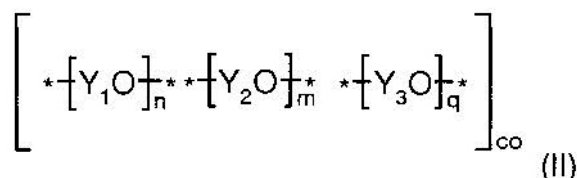
[0033] El ácido policarboxílico para esterificar es preferentemente una solución acuosa miscible con el o los poliéteres o un sólido soluble en el o los poliéteres.

[0034] El poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre usado para preparar el (co)polímero es ventajosamente un alquiléter de polialquilenglicol, preferentemente una mezcla de alquiléteres de polialquilenglicol de fórmula:

HO-Q-R³

en la que:

5 R³ es H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente metilo, y Q tiene la fórmula (II):



10 en la que:

- Y₁ representa un grupo alquileo de 2 átomos de carbono,
- Y₂ representa un grupo alquileo de 3 átomos de carbono;
- Y₃ representa un grupo alquileo de 4 átomos de carbono;

15 - n es un número entero que varía de 3 a 500;
 - m es un número entero que varía de 0 a 150; y
 - q es un número entero que varía de 0 a 150.

[0035] La mención «co» que aparece en subíndice en los corchetes en la fórmula (II) significa que los grupos Y₁O a Y₃O pueden distribuirse en el grupo Q de cualquier manera, en bloques, en secuencia o de forma estadística. Preferentemente, se distribuyen de forma estadística.

[0036] Cuando se aplican varios poliéteres en mezcla, no es necesario que cada uno incluya grupos Y₂O o Y₃O. Sin embargo, la relación media n/(n+m+q) varía preferentemente entre 0,2 y 1, preferentemente entre 0,3 a 0,99.

[0037] Así, con la reserva de respetar las condiciones mencionadas anteriormente, una mezcla de alquiléteres de polialquilenglicol puede contener uno o varios alquiléteres de polialquilenglicol de fórmula HO-Q-R³ en la que m y q son 0.

30

[0038] Se prefieren los poliéteres de fórmula HOQ-R³, en la que Q tiene la fórmula (II) en la que:

- R³ representa un grupo metilo o etilo;
- n es un número entero que varía de 3 a 150, preferentemente de 5 a 50;
- m es un número entero que varía de 1 a 50, preferentemente de 1 a 25;
- q es 0; y
- la relación media n/(n+m+q) varía de 0,5 a 0,99.

35

[0039] Preferentemente, el poliéter está constituido por:

40

- uno o varios alquiléteres de polietilenglicol que contienen unidades de oxipropileno, que se distinguen por su peso molecular medio en peso; o
- uno o varios alquiléteres de polipropilenglicol que contienen unidades de oxietileno, que se distinguen por su peso molecular medio en peso, o
- una mezcla de los alquiléteres así definidos.

45

[0040] La masa molar media del poliéter puede variar entre 150 y 30.000, preferentemente entre 300 y 10.000, en particular entre 300 y 5.000.

50 **[0041]** Se han alcanzado resultados especialmente satisfactorios con los dispersantes obtenidos a partir de al menos un ácido policarboxílico y de al menos un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre elegido entre:

- un metiléter de polialquilenglicol que contiene de 3 a 150 unidades de oxialquileo, preferentemente oxietileno y en su caso oxipropileno, siendo la relación molar media de las unidades de oxietilenos en las unidades de oxialquileo (YO) de aproximadamente 0,2 a 1.

5 - o una mezcla de estos metiléteres de polialquilenglicol que se diferencian esencialmente por su número de unidades de oxialquileo.

10 **[0042]** Además del o de los alquiléteres de polialquilenglicol, se puede prever en el medio de reacción uno o varios poliéteres portadores de al menos dos grupos hidroxilos libres, en cantidad limitada.

[0043] Igualmente, se puede prever, en cantidad limitada, un polialquilenglicol o una mezcla de polialquilenglicoles que comprenden una cadena alquilo, arilo o alquilarilo, ramificada o no, de 8 a 22 átomos de carbono. La cantidad de estos polialquilenglicoles es sin embargo preferentemente inferior al 10%, preferentemente inferior al 2% en moles, con respecto a los números de funciones carboxílicas del ácido policarboxílico.

15 **[0044]** La cantidad de poliéter implementada en el procedimiento descrito dependerá del grado de esterificación deseado.

[0045] Ventajosamente, la reacción de esterificación parcial se lleva a cabo con el fin de esterificar del 5 al 20 80%, preferentemente del 20 al 70% de las funciones carboxílicas por un poliéter o una mezcla de poliéteres.

[0046] La reacción de esterificación parcial se lleva preferentemente a presión reducida con el fin de eliminar progresivamente el agua formada en el curso la reacción. La presión reducida está comprendida generalmente entre aproximadamente 5 y 150 mbar.

25 **[0047]** La reacción de esterificación se interrumpe cuando se alcanza el porcentaje obtenido de funciones carboxílicas esterificadas del ácido policarboxílico.

[0048] La masa molar media en peso, «Mw», del (co)polímero obtenido, medida por cromatografía por 30 permeación de gel con una calibración de polietilenglicol, varía generalmente entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 1.000.000, preferentemente entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 80.000.

[0049] El (co)polímero así preparado presenta propiedades de dispersante interesantes. Puede usarse con 35 composiciones a base de cemento hidráulico como los cementos Portland CEM I; los cementos aluminosos, diversos cementos compuestos CEM II o CEM III constituidos por mezcla, antes o después del cepillado de clinker de Portland y escoria, puzolanas naturales y/o cenizas volantes; o con materiales hidráulicos distintos de cemento, tales como sulfatos de calcio hidráulicos, aglutinantes que contienen CSA (sulfo-aluminatos de calcio), vidrios hidráulicos, aglutinantes de magnesio y de fosfato.

40 **[0050]** En las figuras y ejemplos siguientes se describirá la invención más en detalle.

FIGURAS

45 **[0051]**

La figura 1 muestra la cinética de reacción y el poliéter residual de copolímeros preparados con un catalizador básico (ejemplo A a F);

la figura 2 muestra las cromatografías por permeación de gel de copolímeros preparados con un catalizador básico (ejemplos A a F);

50 la figura 3 compara la cinética de reacción y el poliéter residual de copolímeros preparados con un catalizador básico y una sal alcalina de un ácido prótico fuerte (ejemplo F y ejemplo 1);

la figura 4 compara las cromatografías por permeación de gel de copolímeros con un catalizador básico y una sal alcalina de un ácido prótico fuerte (ejemplo F y ejemplo 1);

la figura 5 compara las cromatografías por permeación de gel de copolímeros preparados con un catalizador básico 55 y una sal alcalina de un ácido prótico fuerte (ejemplo B y ejemplo 3);

la figura 6 muestra las cromatografías por permeación de gel de copolímeros preparados según los ejemplos 6, 7 y 8;

la figura 7 compara la cinética de esterificación del ácido poliácrico que usa como catalizador ácido p-toluensulfónico, p-toluensulfonato de sodio y triflato de cinc (ejemplo 4, ejemplo G y ejemplo K);

la figura 8 compara la cinética de esterificación del ácido polimetacrílico que usa como catalizador p-toluensulfonato de sodio y con hidróxido de sodio (ejemplo 13 y ejemplo J);

la figura 9 muestra la evolución de la distribución de las masas molares en el curso de la síntesis del ejemplo 4 (distribuciones medidas en las muestras tomadas a 5h10, 7h05 y 12h40 a partir del momento en que el medio de reacción alcanza 170°C (T_0);

la figura 10 muestra la evolución de la distribución de las masas molares en el curso de la síntesis del ejemplo G (distribuciones medidas en las muestras tomadas a 5h30, 7h10 y 8h00 a partir del momento en que el medio de reacción alcanza 170°C (T_0); y

la figura 11 muestra la evolución de la distribución de las masas molares en el curso de la síntesis del ejemplo K (distribuciones medidas en las muestras tomadas a 1h00, 4h35 y 6h50 a partir del momento en que el medio de reacción alcanza 170°C (T_0).

EJEMPLOS

15 EJEMPLO A (ejemplo de comparación)

[0052] En un matraz de cuatro bocas provisto de un agitador y de medios de calentamiento y conectado con una bomba de vacío, se han introducido 25 g de ácido poliacrílico ($M_w = 2.000$, valoración ácida medida = 330 mg de KOH/g, extracto seco 49% en peso) y después 0,34 g (5,5% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de hidróxido de litio. A continuación se han introducido en el medio 73,66 g (25% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno metoxilado (MPEG2000). Se ha llevado la mezcla de reacción a una temperatura de 80°C y se ha puesto progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al terminar la destilación del agua, se ha llevado la temperatura del medio de reacción progresivamente a 175°C. Se ha medido el tiempo de reacción a partir del momento en que el medio de reacción alcanza 170°C. Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 6 horas.

[0053] Se lleva un seguimiento del avance de la reacción por la dosificación de MPEG sin reaccionar, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibración establecida previamente.

[0054] Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

[0055] Las cinéticas obtenidas por la dosificación del poliéter sin reaccionar se indican en la figura 1 y en la tabla 1 se indica el contenido en poliéter residual mostrado a continuación. La cromatografía por permeación de gel del compuesto se ilustra en la figura 2.

EJEMPLO B a F (ejemplos de comparación)

[0056] Se ha repetido la reacción según el ejemplo A sustituyendo el polióxido de etileno metoxilado por 73,66 g (25% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar $M_w 2.000$ que contiene respectivamente el 10%, el 20%, el 30%, el 40% y el 50% en moles de óxido de propileno distribuidos estadísticamente a lo largo de la cadena, que se termina por un grupo metoxi.

[0057] Los poliéteres alcoxilados implementados según la presente invención se obtienen por polimerización viva de monómeros de epóxidos que incluye de 2 a 4 átomos de carbono. Los polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros que comprenden unidades que se repiten unidas entre sí por enlaces de éter. De manera preferente, los epóxidos comprenden las unidades de óxido de propileno y óxido de etileno. Los poliéteres según la descripción precedente, así como su modo de preparación, son bien conocidos por el experto en la materia. Un procedimiento para su preparación consiste por ejemplo en la implementación de una base alcalina o de un metal en presencia de un mono-alcohol, un glicol o cualquier otra sustancia que incluye un hidrógeno lábil. Esta mezcla se pone en contacto a continuación con epóxidos para polimerizar por la apertura de los ciclos oxirano con o sin disolvente. Al final de la reacción, se realiza una hidrólisis para obtener el compuesto polialcoxilado correspondiente.

[0058] Las cinéticas obtenidas se indican en la figura 1 y en la tabla 1 ofrecida a continuación se indica el contenido en poliéter residual. Las cromatografías por permeación de gel de los compuestos se indican en la figura 2.

Tabla 1: Ejemplos comparativos

Ejemplo	Ácido policarboxílico	Poliéter		Tasa de éster obtenida [% en moles]	Poliéter residual [% en peso]
		Masa molar	Oxiprop. [% en moles]		
A	Acrílico	2.000	0	25	4,7
B	Acrílico	2.000	10	25	6,5
C	Acrílico	2.000	20	25	9,9
D	Acrílico	2.000	30	25	18,1
E	Acrílico	2.000	40	25	16,0
F	Acrílico	2.000	50	25	26,1
G	Acrílico	2.000	50	30	44,0
H	Acrílico/Maleico 50/50	2.000	0	25	50,0
I	Acrílico/Maleico 50/50	2.000	10	25	70,0
J	Metacrílico	2.000	10	25	3,5
K	Acrílico	2.000	50	30	55,5

[0059] Los resultados de los ejemplos A a F ponen de relieve una ralentización de la cinética cuando el contenido en OP aumenta en el poliéter. Por este motivo queda en el polímero un contenido importante de poliéter no convertido, lo que reduce el valor económico del procedimiento.

[0060] Las cromatografías por permeación de gel muestran además un aumento de la polidispersidad cuando aumenta el contenido en óxido de propileno.

10 EJEMPLO 1

[0061] En primer lugar se ha preparado la solución de catalizador por neutralización de ácido p-toluensulfónico en solución acuosa, cuyo pH se lleva a un pH comprendido entre 7 y 10 con ayuda de sosa (al 50%, después 1 N y finalmente 0,1 N).

[0062] En un matraz de cuatro bocas provisto de un agitador y de medios de calentamiento y conectado con una bomba de vacío, se han introducido 25 g de ácido poliacrílico (Mw = 2.000, valoración ácida medida = 330 mg de KOH/g, extracto seco 49% en peso) y después 0,86 g (28,7 g de una solución al 3% en peso, 3% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de p-toluensulfonato de sodio.

[0063] A continuación se han introducido en el medio 73,66 g (25% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene el 50% en moles de óxido de propileno distribuidos estadísticamente a lo largo de la cadena, que se termina con un grupo metoxi.

[0064] Se ha llevado la mezcla de reacción a una temperatura de 80°C y se ha puesto progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al terminar la destilación del agua, se ha llevado la temperatura del medio de reacción progresivamente a 175°C. Se ha medido el tiempo de reacción a partir del momento en que el medio de reacción alcanza 170°C. Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 8h30.

[0065] Se lleva un seguimiento del avance de la reacción por la dosificación de MPEG (poliéter metoxi terminado) sin reaccionar, por GPC, por comparación del área del pico con una curva de calibración establecida previamente.

[0066] Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

[0067] En la tabla 2 mostrada a continuación y en la figura 3 se indica el contenido en poliéter residual. Se constata un mejor avance de la tasa de conversión del poliéter con el p-toluensulfonato de sodio que con el hidróxido de litio.

[0068] La cromatografía por permeación de gel del copolímero obtenido, comparado con el preparado según

el ejemplo F (figura 4), hace aparecer un acortamiento del hombro situado aproximadamente a 10 minutos de retención, lo que indica una disminución de la proporción de compuestos de alta masa para el copolímero preparado según el ejemplo 1. La comparación del segundo pico situado a 17 minutos de retención aproximadamente indica un aumento de la conversión del poliéter en el procedimiento según el ejemplo 1.

5

Tabla 2: Ejemplos según la invención

Ejemplo	Ácido policarboxílico	Poliéter		Tasa de éster obtenida [% en moles]	Poliéter residual [% en peso]
		Masa molar	Oxiprop. [% en moles]		
1	Acrílico	2.000	50	25	11,5
2	Acrílico	2.000	10	25	2,2
3	Acrílico	2.000	10*	25	8,5
4	Acrílico	2.000	50	30	8,4
5	Acrílico	2.000	50	35	15,4
6	Acrílico	2.000/350	50/0	35	10,1
7	Acrílico	2.000/350	50/0	45	10,9
8	Acrílico	2.000/350	50/0	55	13,6
9	Acrílico/Maleico 50/50	2.000	0	25	15,0
10	Acrílico/Maleico 50/50	2.000	10	25	22,0
11	Acrílico/Maleico 80/20	2.000	0	25	2,3
12	Acrílico/Maleico 80/20	2.000	10	25	6,0
13	Metacrílico	2.000	10	25	5,4

* en promedio, el poliéter incluye cadenas con el 50% y el 0% OP.

EJEMPLO 2

10

[0069] Se ha repetido el ejemplo 1 aunque sustituyendo el MPEG por un MPEG de masa molar 2.000 con el 10% en moles de unidades de oxipropileno. La reacción se interrumpe al cabo de 6 h.

[0070] El contenido en poliéter residual medido se indica en la tabla 2 anterior. Se constata una mejor tasa de conversión del poliéter con el p-toluensulfonato de sodio como catalizador comparado con el ejemplo B.

15

EJEMPLO 3

[0071] Se ha repetido el ejemplo 2 en las mismas condiciones operativas aunque sustituyendo el MPEG de masa molar 2.000 con el 10% en moles de unidades de oxipropileno por un MPEG mixto OP/OE de igual masa molar que incluye una cadena con una relación molar OP/(OE + OP) del 50% y una cadena del 100% de unidades de oxietileno. Una vez dada la proporción entre las 2 cadenas, el MPEG incluye en promedio el 10% en moles de unidades de oxipropileno por cadena. La reacción se interrumpe al cabo de 6 horas.

[0072] El contenido en poliéter residual medido se indica en la tabla 2 anterior. La cromatografía por permeación de gel del copolímero obtenido, comparado con el preparado según el ejemplo B (figura 5) hace aparecer una tasa de conversión de poliéter equivalente y una ventaja del copolímero preparado según el ejemplo 3 en términos de monodispersidad.

EJEMPLO 4

[0073] Se ha repetido el ejemplo 1 en las mismas condiciones operativas aunque sustituyendo el MPEG esta vez por un MPEG mixto OP/OE de igual masa molar que incluye una cadena con una relación molar OP/(OE + OP) del 50% y con el objetivo de una tasa de éster del 30% en lugar del 25%.

35

[0074] En consecuencia, se han añadido 88,39 g (30% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene el 50% en moles de óxido de propileno

[0075] La reacción se interrumpe al cabo de 12 h.

40

[0076] En la tabla 2 anterior se incluye el contenido en poliéter residual medido.

EJEMPLO G (ejemplo de comparación)

5 [0077] El ejemplo 4 se repite en las mismas condiciones operativas, aunque esta vez usando no el p-toluensulfonato de sodio como catalizador, sino 0,76 g (3% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de ácido p-toluensulfónico.

[0078] La reacción se interrumpe al cabo de 8 h. El contenido residual en poliéter se indica en la tabla 1.

10

[0079] El seguimiento del contenido en poliéter residual muestra que el uso del ácido p-toluensulfónico frena considerablemente la cinética en comparación con la sal correspondiente (figura 7).

EJEMPLO 5

15

[0080] Se repite una vez más el ejemplo 4 aunque ahora añadiendo al poliéter 103,13 g (35% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene el 50% en moles de óxido de propileno distribuidos estadísticamente a lo largo de la cadena, que se termina con un grupo metoxi.

20

[0081] La reacción se interrumpe al cabo de 15 horas.

[0082] Los bajos contenidos en poliéter residual de los resultados muestran que es posible de elevar las tasas de éster a valores superiores al 25% con una mejor conversión del MPEG mixto POE/POP 2000 implementando el p-toluensulfonato de sodio.

25

EJEMPLO 6

[0083] Se repite el ejemplo 1 en las mismas condiciones operativas aunque añadiendo más polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene el 50% en moles de óxido de propileno 5,16 g (10% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno de masa molar Mw 350 metoxi terminado.

30

[0084] La tasa de éster teórica pasa así al 35% para una tasa de éster fija en MPEG mixto POE/POP 2000 del 25%.

35

[0085] La reacción se interrumpe al cabo de 15 h.

EJEMPLO 7

40

[0086] Se repite el ejemplo 1 en las mismas condiciones operativas aunque añadiendo más polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene el 50% en moles de óxido de propileno 10,31 g (20% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno de masa molar Mw 350 metoxi terminado.

45

[0087] La tasa de éster teórica pasa así al 45% para una tasa de éster fija en MPEG mixto POE/POP 2000 del 25%.

[0088] La reacción se interrumpe al cabo de 17 h.

50

EJEMPLO 8

[0089] Se repite el ejemplo 1 en las mismas condiciones operativas aunque añadiendo más polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene el 50% en moles de óxido de propileno 15,47 g (30% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno de masa molar Mw 350 metoxi terminado.

55

[0090] La tasa de éster teórica pasa así al 55% para una tasa de éster fija en MPEG mixto POE/POP 2000 del 25%.

[0091] La reacción se interrumpe al cabo de 18 h.

EJEMPLO 9

5

[0092] En un matraz de cuatro bocas provisto de un agitador y de medios de calentamiento y conectado con una bomba de vacío, se han introducido 25 g de copolímero de ácido acrílico y de anhídrido maleico en relación molar 50:50 ($M_w = 3.900$, valoración de ácido calculada = 380,8 mg de KOH/g, extracto seco 39,65% en peso) y después 0,89 g (33,0 g de una solución al 3% en peso, 3% en moles de las funciones carboxílicas del copolímero) de p-toluensulfonato de sodio.

10

[0093] A continuación se han introducido en el medio 85,0 g (25% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de polióxido de etileno metoxilado (MPEG2000). Se ha llevado la mezcla de reacción a una temperatura de 80°C y se ha puesto progresivamente al vacío (presión de aproximadamente 50 mbar). Al terminar la destilación del agua, se ha llevado la temperatura del medio de reacción progresivamente a 175°C. Se ha medido el tiempo de reacción a partir del momento en que el medio de reacción alcanza 170°C.

15

[0094] Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 8 h. Durante la reacción, el medio de reacción ha permanecido homogéneo.

20

[0095] Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

25

[0096] En la tabla 2 se indica el contenido en poliéter residual.

EJEMPLO H (ejemplo de comparación)

[0097] Se repite el ejemplo 9 aunque sustituyendo el catalizador por 0,39 g (5,5% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico) de hidróxido de litio.

30

[0098] Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 8 h. Durante la reacción, el medio de reacción ha permanecido heterogéneo.

35

[0099] Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

40

[0100] En la tabla 1 se indica el contenido en poliéter residual.

EJEMPLO 10

[0101] Se repite el ejemplo 9, aunque usando como poliéter 73,66 g (25% en moles de las funciones carboxílicas del copolímero) de polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar $M_w 2.000$ que contiene el 10% en moles de óxido de propileno distribuidos estadísticamente a lo largo de la cadena, que se termina con un grupo metoxi.

45

[0102] Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 8 h. Durante la reacción, el medio de reacción ha permanecido homogéneo.

50

[0103] Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

55

[0104] En la tabla 2 se indica el contenido en poliéter residual.

EJEMPLO I (ejemplo de comparación)

[0105] Se repite el ejemplo 10 aunque sustituyendo el catalizador por 0,39 g (5,5% en moles de las funciones

carboxílicas del ácido poliacrílico) de hidróxido de litio.

[0106] Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 8 h. Durante la reacción, el medio de reacción ha permanecido heterogéneo.

5

[0107] Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

10 **[0108]** En la tabla 1 se indica el contenido en poliéter residual.

EJEMPLO 11

[0109] Se repite el ejemplo 9 aunque usando como ácido policarboxílico un copolímero de ácido acrílico y de anhídrido maleico en relación molar 80:20 (Mw = 2.300, valoración de ácido calculada = 342,5 mg de KOH/g, extracto seco 40,26% en peso)

[0110] La cantidad de catalizador usada es de 0,89 g (29,67 g de una solución al 3% en peso, 3% en moles de las funciones carboxílicas del copolímero) de p-toluensulfonato de sodio.

20

[0111] La cantidad de poliéter sin OP de masa molar Mw 2.000 metoxi terminado es de 74,46 g (25% en moles de las funciones carboxílicas del copolímero)

[0112] Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 8 h. Durante la reacción, el medio de reacción ha permanecido homogéneo.

25

[0113] Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

30

[0114] En la tabla 2 se indica el contenido en poliéter residual.

EJEMPLO 12

[0115] Se repite el ejemplo 10 aunque usando como ácido policarboxílico un copolímero de ácido acrílico y de anhídrido maleico en relación molar 80:20 (de masa molar Mw = 2.300, valoración de ácido calculada = 342,5 mg de KOH/g, extracto seco 40,26% en peso).

[0116] La cantidad de catalizador usada es de 0,89 g (29,67 g de una solución al 3% en peso, 3% en moles de las funciones carboxílicas del copolímero) de p-toluensulfonato de sodio.

40

[0117] La cantidad de poliéter de masa molar Mw 2.000 polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene el 10% en moles de óxido de propileno distribuidos estadísticamente a lo largo de la cadena metoxi terminada es de 74,46 g (25% en moles de las funciones carboxílicas del copolímero)

45

[0118] Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 8 h. Durante la reacción, el medio de reacción ha permanecido homogéneo.

[0119] Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

50

[0120] En la tabla 2 se indica el contenido en poliéter residual.

55 EJEMPLO 13

[0121] Se repite el ejemplo 2 aunque usando como ácido policarboxílico un ácido polimetacrílico (Mw = 4.000, valoración ácida medida = 184,8 mg de KOH/g, extracto seco 30,4% en peso).

[0122] La cantidad de catalizador usada es de 0,48 g (16,0 g de una solución al 3% en peso, 3% en moles de las funciones carboxílicas del copolímero) de p-toluensulfonato de sodio.

5 **[0123]** La cantidad de poliéter de masa molar Mw 2.000 de polióxido de etileno/polióxido de propileno de masa molar Mw 2.000 que contiene el 10% en moles de óxido de propileno distribuidos estadísticamente a lo largo de la cadena metoxi terminada es de 41,26 g (25% en moles de las funciones carboxílicas del copolímero)

10 **[0124]** Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 7h30. Durante la reacción, el medio de reacción ha permanecido homogéneo.

[0125] Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

15 **[0126]** En la tabla 2 se indica el contenido en poliéter residual.

EJEMPLO J (ejemplo de comparación)

20 **[0127]** El ejemplo 13 se repite en las mismas condiciones operativas, aunque sustituyendo el catalizador por 0,08 g de NaOH (2,5% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico).

[0128] Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 7h40. Durante la reacción, el medio de reacción ha permanecido homogéneo.

25 **[0129]** Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

30 **[0130]** En la tabla 1 se indica el contenido en poliéter residual.

EJEMPLO K (ejemplo de comparación)

35 **[0131]** El ejemplo 4 se repite en las mismas condiciones operativas, aunque sustituyendo el catalizador por 1,61 g de triflato de cinc (3% en moles de las funciones carboxílicas del ácido poliacrílico).

[0132] Se ha llevado un seguimiento de la reacción durante 6h50. Durante la reacción, el medio de reacción parece homogéneo pero se decanta si se interrumpe la agitación.

40 **[0133]** Tras terminar la reacción, se lleva el medio de reacción a presión atmosférica y se interrumpe el calentamiento. Una vez que la temperatura del medio de reacción es inferior a 90°C, se diluye el polímero fundido al 50% en peso en agua.

[0134] En la tabla 1 se indica el contenido en poliéter residual.

45 **[0135]** El seguimiento del contenido residual en poliéter (figura 7) muestra que el uso del triflato de cinc conduce a una cinética considerablemente más lenta comparada con los catalizadores usados en el procedimiento reivindicado como la sal de sodio del ácido p-toluensulfónico.

50 **[0136]** Los resultados de los ejemplos anteriores demuestran que es posible preparar con el procedimiento según la invención copolímeros que presentan tasas de éster superiores al 25% con una buena conversión.

[0137] Las cromatografías por GPC de los copolímeros preparados según los ejemplos 6, 7 y 8 (figura 6) muestran que la polidispersidad de los polímeros se conserva incluso cuando la tasa de éster aumenta, lo que conlleva un alargamiento del tiempo de síntesis.

55 **[0138]** El procedimiento según la invención permite así asegurar la esterificación de ácidos policarboxílicos con polialcóxidos con buenas tasas de conversión, incluso cuando los polialcóxidos incluyen tasas elevadas de óxido de propileno para un tiempo de reacción equivalente o inferior.

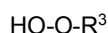
[0139] Además, se constata que los copolímeros preparados con el procedimiento según la invención presentan una mejor polidispersidad, así como un contenido más bajo en productos de masa muy elevada.

[0140] En las figuras 9, 10 y 11, el polímero formado es eluido en el intervalo de tiempo de retención 5 comprendido entre 5 y 14 min. Los picos visibles entre 14 y 25 min son los del poliéter no injertado. En la figura 9, que corresponde al seguimiento del procedimiento según la invención, la distribución de masa del polímero formado se mantiene estrecha a lo largo de la reacción. Se puede concluir que existe una baja degradación de las cadenas de poliéter en las condiciones de la invención. En cambio, para los procedimientos realizados con catalizadores diferentes (véanse figuras 10 y 11), la distribución de masa del polímero formado se amplía en el curso de la síntesis 10 y se observa incluso la aparición de hombros múltiples en el caso de la figura 11 (catálisis con triflato de cinc). Se puede concluir que existe una degradación notable del poliéter para los procedimientos realizados con catalizadores diferentes al de la invención.

[0141] Además, se ha observado que el procedimiento según la invención permite la esterificación de ácidos 15 policarboxílicos difícilmente transformados con el procedimiento convencional, como los copolímeros de ácido acrílico con anhídrido maleico.

REIVINDICACIONES

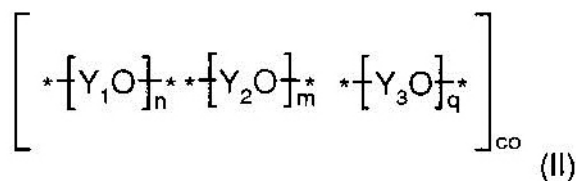
1. Procedimiento de preparación de policarboxilatos polialcoxilados en el que se hace reaccionar, en presencia de agua y de un catalizador, a una temperatura comprendida entre 120 y 250°C:
- 5 - al menos un ácido policarboxílico obtenido por polimerización de al menos un ácido carboxílico insaturado; y
 - al menos un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre capaz de reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido policarboxílico,
- 10 **caracterizándose** dicho procedimiento **porque** el catalizador es una sal alcalina o alcalinotérrea de un ácido prótico fuerte.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador se elige en el grupo constituido por las sales de ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfónicos, ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfónicos, 15 ácidos alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfónicos y alquil-, alquilaril-, aril- o arilalquilsulfatos ácidos, pudiendo dichos ácidos estar sustituidos por halógeno o por grupos oxialquilenos, en particular alquil-polioxialquilenos, alquilaril-polioxialquilenos y aril-polioxialquilenos..
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el catalizador se elige entre las sales de ácidos 20 alquilsulfónicos, arilsulfónicos, alquilarilsulfónicos o arilalquilsulfónicos.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el catalizador es una sal de ácido p-toluensulfónico.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador se elige entre las sales de sodio, 25 potasio, litio, calcio y magnesio del ácido p-toluensulfónico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se añade el catalizador en una cantidad del 0,04% al 10% en moles, con respecto al número de funciones carboxílicas del ácido policarboxílico.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el ácido policarboxílico se elige entre los homopolímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico y los copolímeros de ácido (met)acrílico y de ácido maleico o de anhídrido maleico.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el poliéter es un alquiléter de 35 polialquilenglicol de fórmula:



en la que:

40

R³ es H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo de 1 a 20 átomos de carbono, y Q tiene la fórmula (II):



45 en la que:

- Y₁ representa un grupo alquilenos de 2 átomos de carbono,
- Y₂ representa un grupo alquilenos de 3 átomos de carbono;
- Y₃ representa un grupo alquilenos de 4 átomos de carbono;
- 50 - n es un número entero que varía de 3 a 500;
- m es un número entero que varía de 0 a 150; y
- q es un número entero que varía de 0 a 150.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el poliéter tiene la fórmula HO-Q-R³ en la que R³ es un grupo metilo o etilo.

5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el poliéter tiene la fórmula HO-Q-R³ en la que Q tiene la fórmula (II) mencionada anteriormente, en la que:

- n es un número entero que varía de 5 a 50;
- m es un número entero que varía de 1 a 25; y

10 - q es 0.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el poliéter tiene la fórmula HO-Q-R³ en la que Q tiene la fórmula (II) mencionada anteriormente, en el que la relación media (n/n+m+q) está comprendida entre 0,2 y 1.

15

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se añade del 5 al 80% en moles de poliéter, con respecto al número de funciones carboxílicas disponibles del ácido policarboxílico.

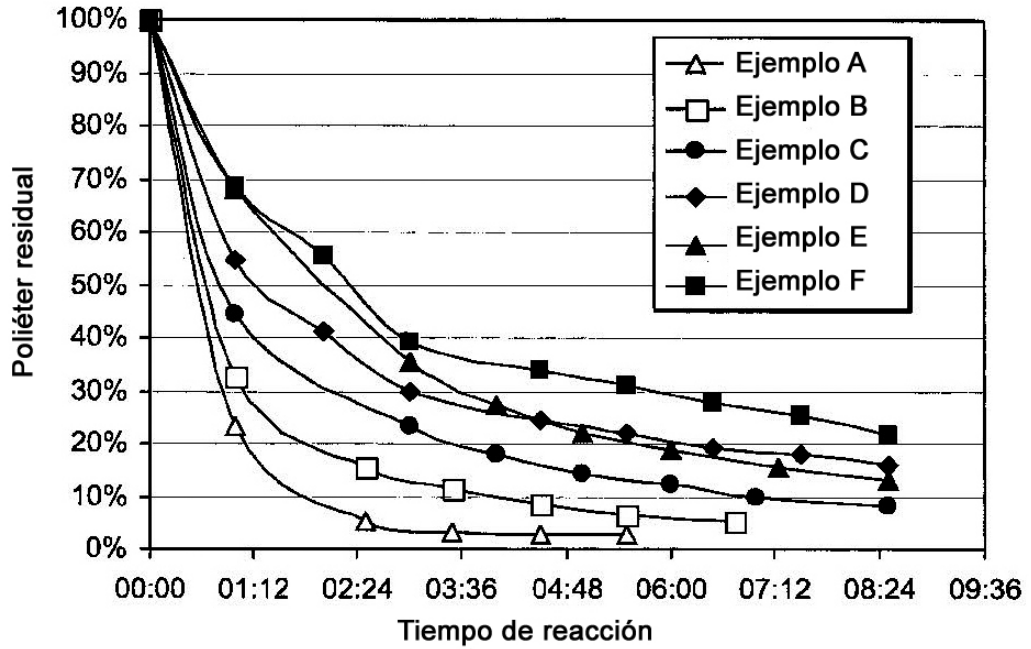


FIG.1

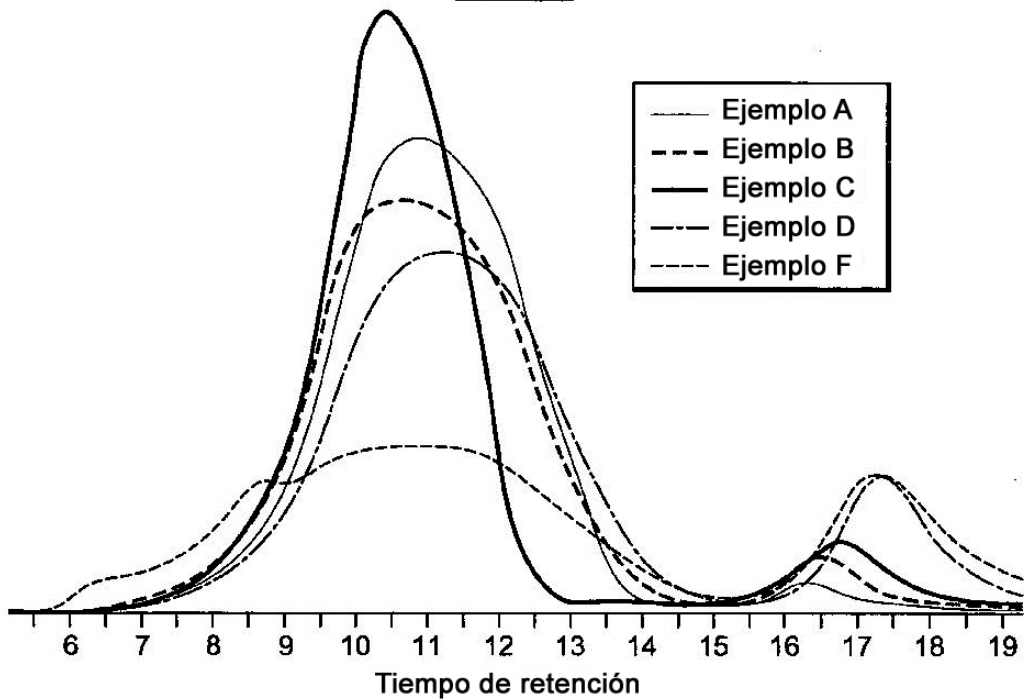


FIG.2

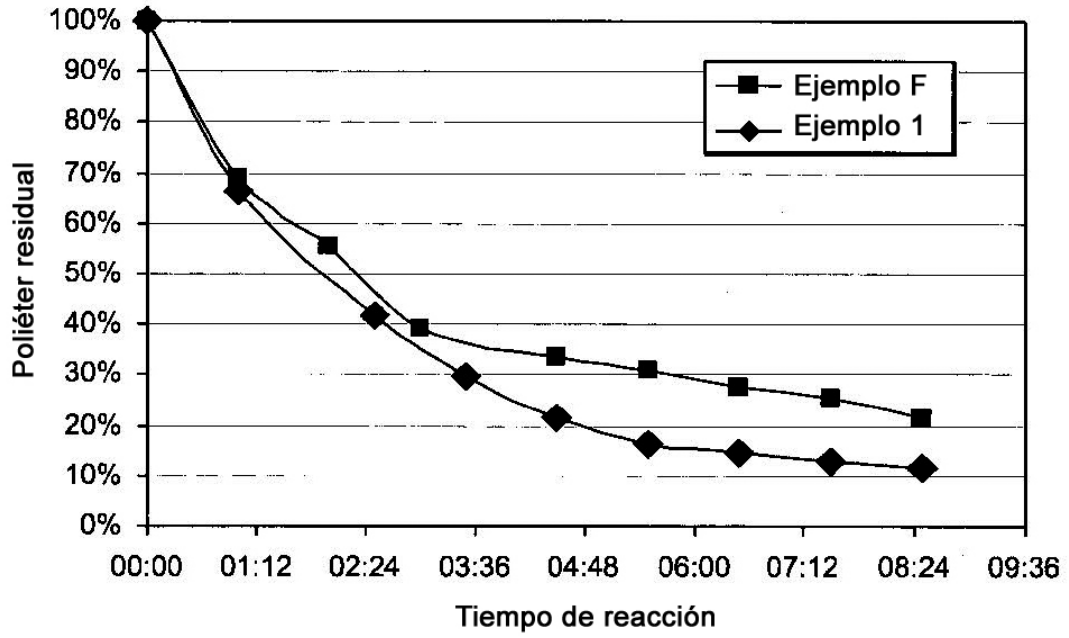


FIG.3

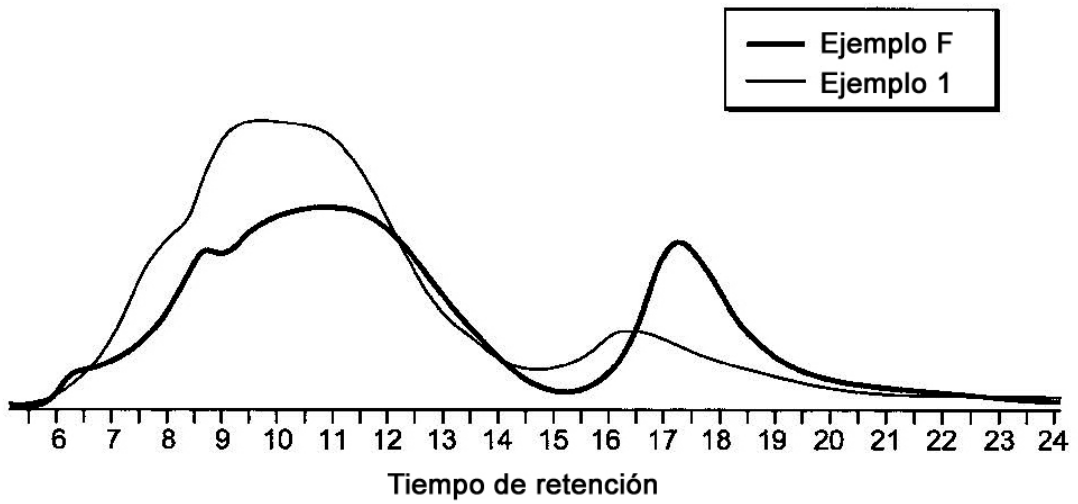


FIG.4

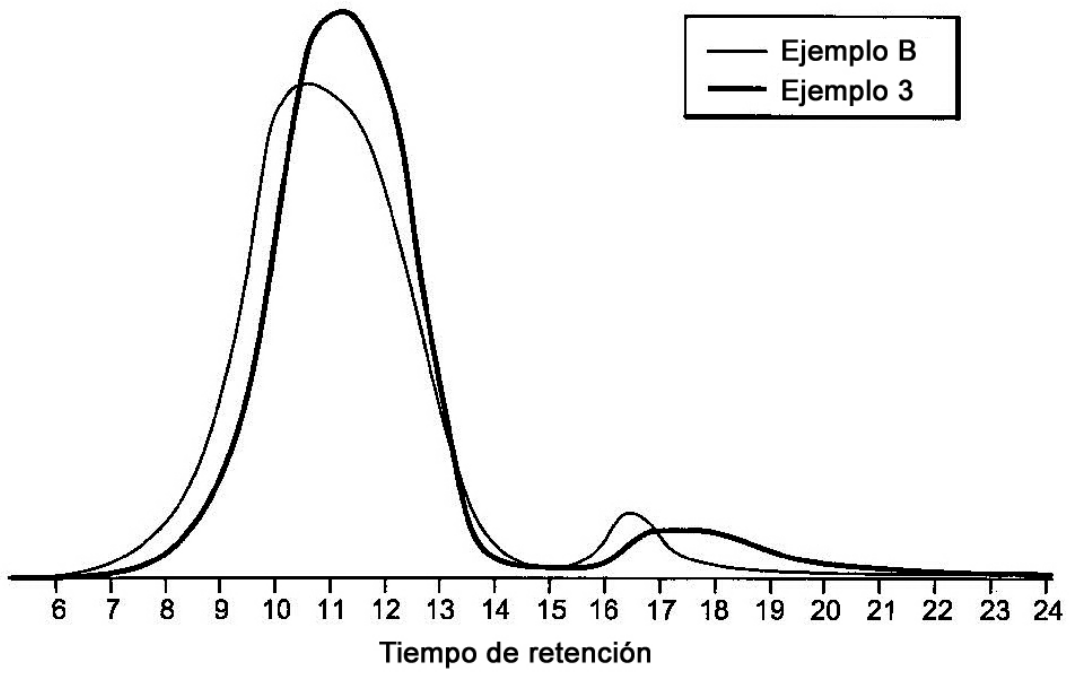


FIG.5

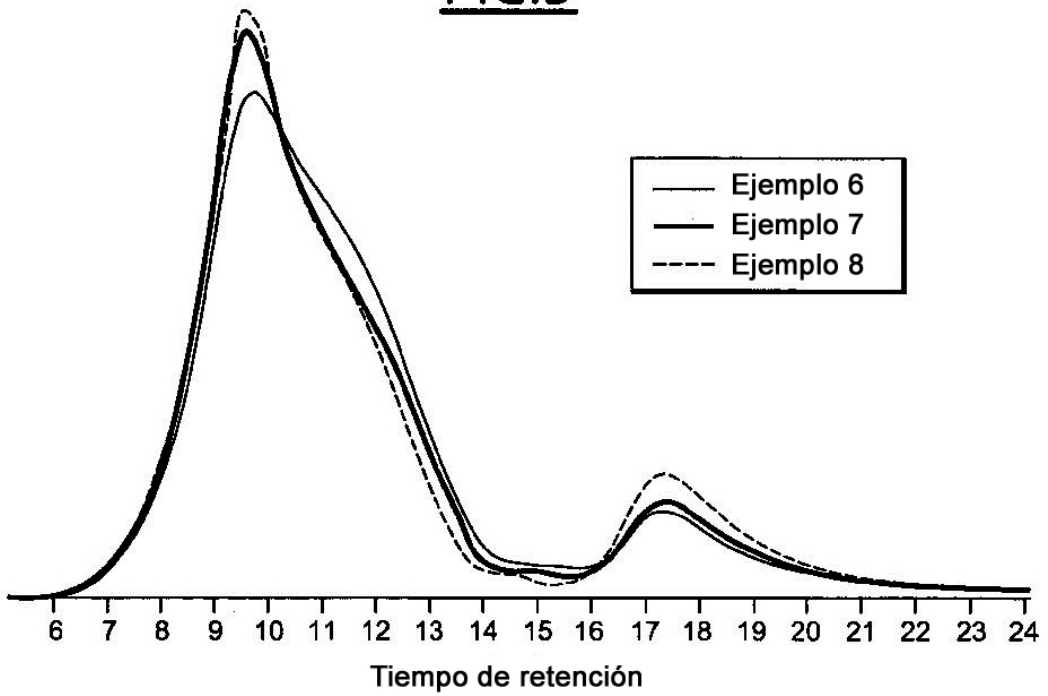


FIG.6

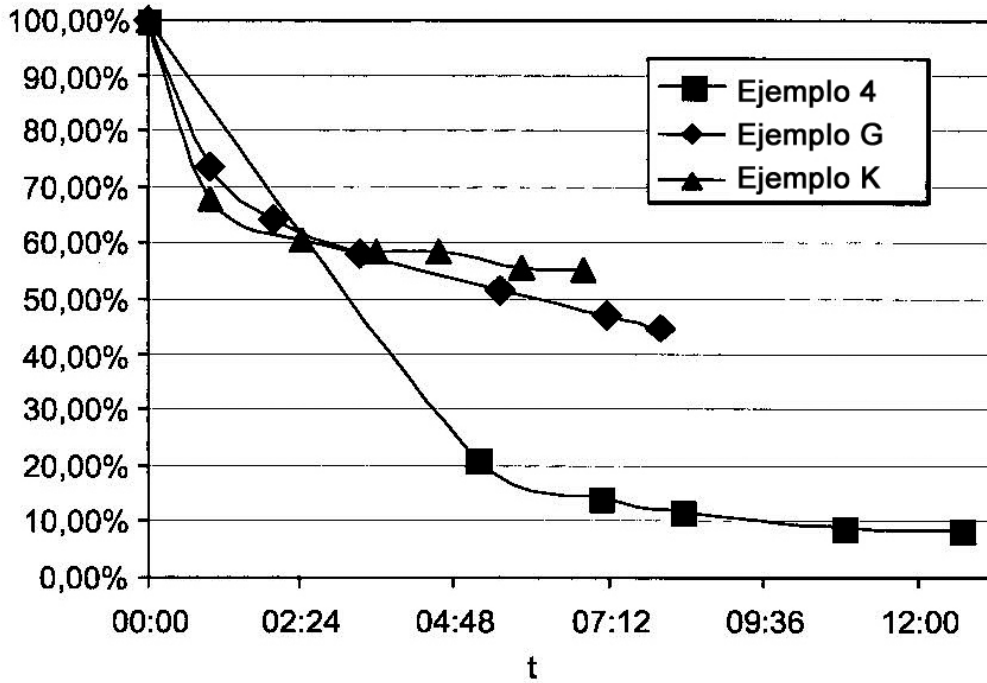


FIG.7

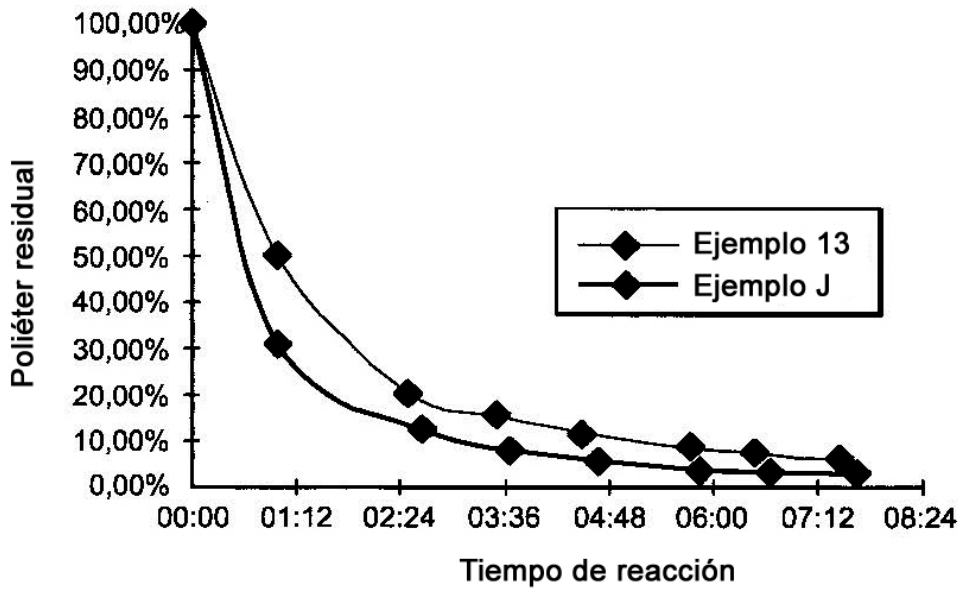


FIG.8

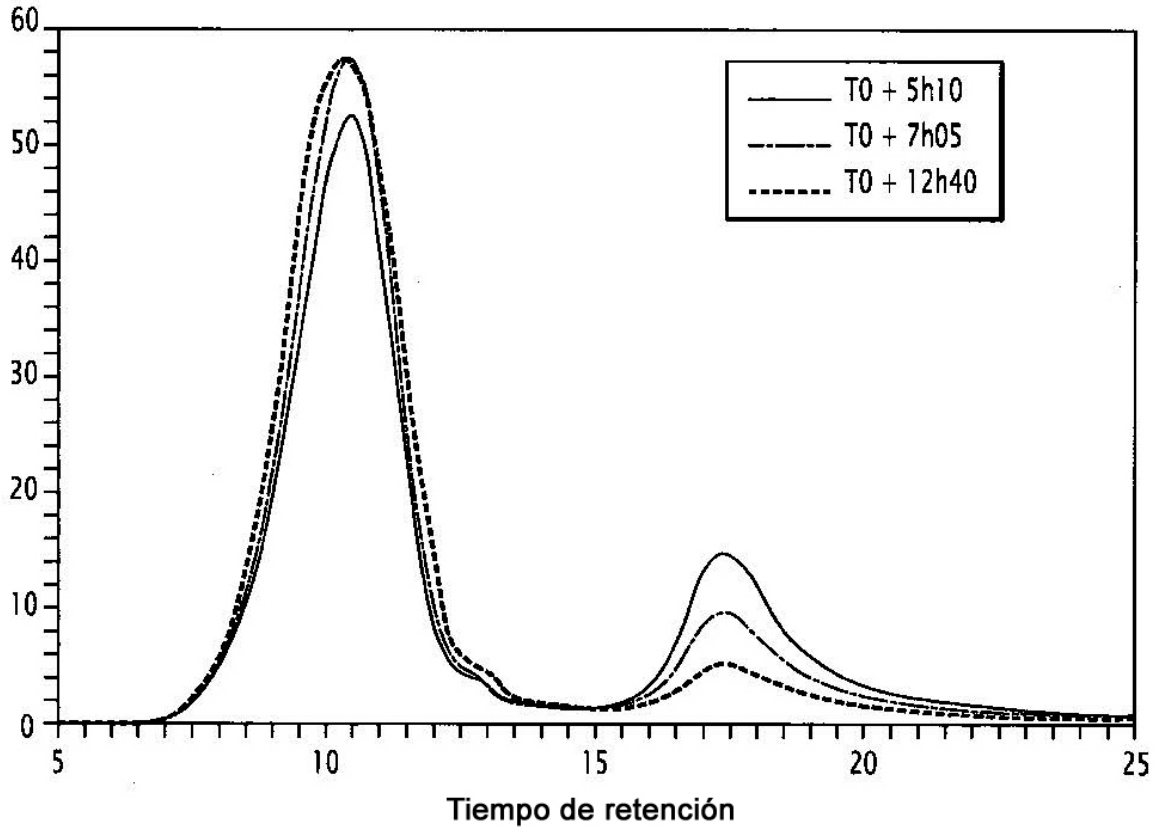


FIG.9

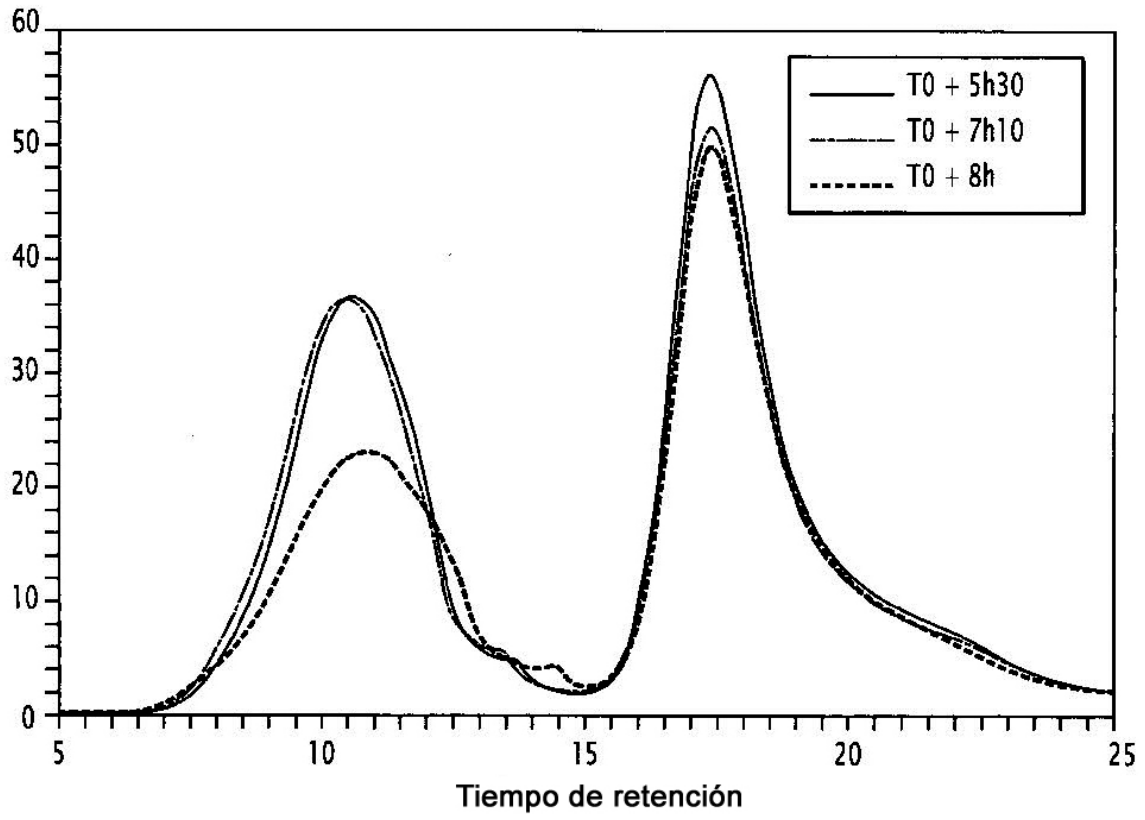


FIG.10

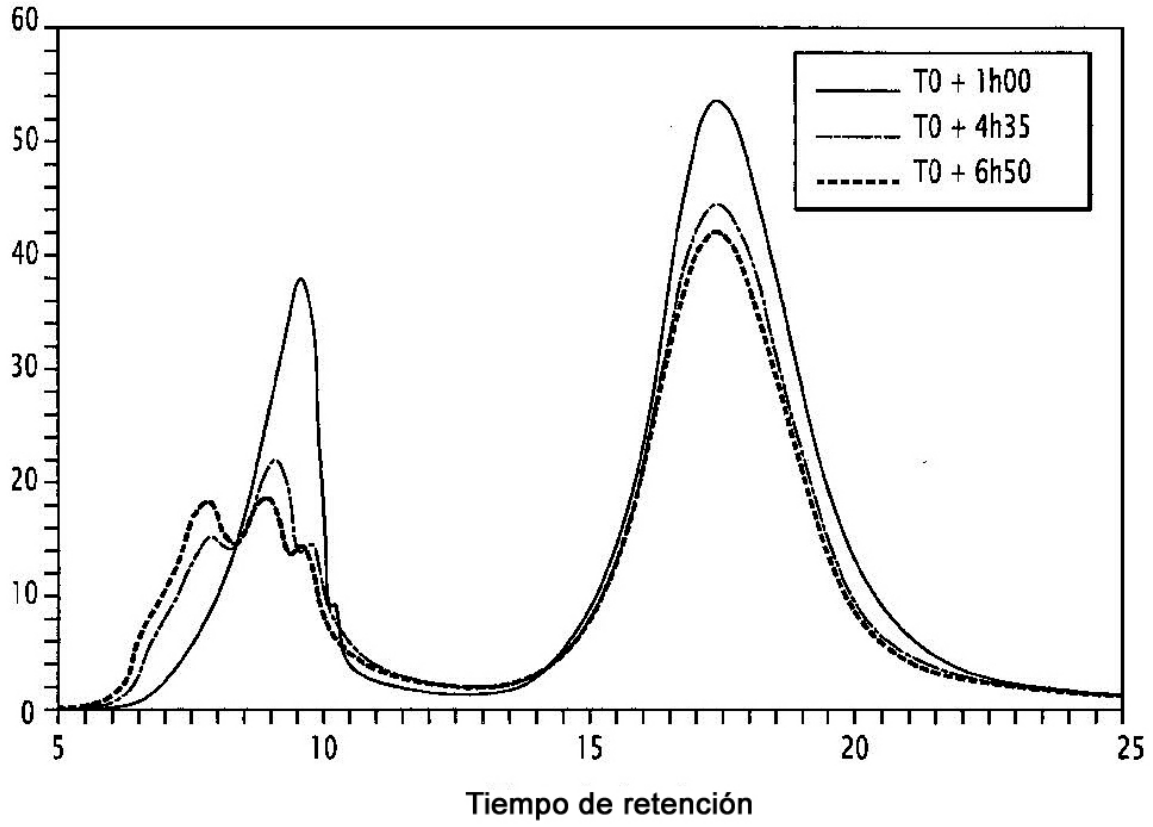


FIG.11