

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 242**

51 Int. Cl.:

C08G 81/02 (2006.01)

C08F 8/14 (2006.01)

C08F 8/40 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2013 PCT/EP2013/070040**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14049037**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2013 E 13766544 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2900733**

54 Título: **Copolímeros con grupos gem-acetofosfonados**

30 Prioridad:

27.09.2012 FR 1259124

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

14.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHOUGRANI, KAMEL y
LEISING, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 601 242 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

Copolímeros con grupos gem-acetofosfonados

5 **[0001]** La presente invención se refiere a copolímeros con grupos gem-acetofosfonados, un procedimiento para su preparación y su uso como fluidificantes de suspensiones de partículas minerales, especialmente composiciones de conglomerantes hidráulicos, por ejemplo cemento, y formulaciones de yeso.

[Estado de la técnica]

10

[0002] Generalmente, se añaden a las composiciones de cemento adyuvantes que permiten mejorar sus propiedades. Entre las propiedades fundamentales de las composiciones de cemento están las propiedades reológicas y su evolución con el tiempo, relacionadas con la capacidad de manejo, así como las resistencias, especialmente resistencias mecánicas.

15

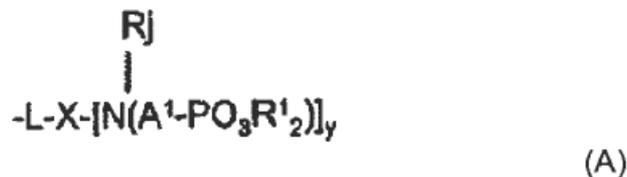
[0003] Se usan en particular fluidificantes o plastificantes, que tienen como efecto fluidificar las composiciones de cemento y permiten así reducir la cantidad de agua añadida, motivo por el cual se designan asimismo como reductores de agua. La composición presenta así una densidad más elevada y produce un material que presenta una mayor resistencia mecánica.

20

[0004] Algunos polímeros solubles, denominados superplastificantes, permiten reducir además la cantidad de agua. Se conocen especialmente superplastificantes del tipo de los ácidos policarboxílicos polialcoxilados (PCP).

25

[0005] El documento FR-2.892.420 describe superplastificantes de grupos fosfonados y polioxilquilados para la fluidificación de suspensiones de partículas minerales, en los que los grupos fosfonados son grupos amino-bisalquilenofosfónicos de fórmula (A) siguiente:



30 en la que L representa un grupo de enlace con la cadena principal y X es un grupo alquileno u oxialquileno. Los monómeros fosfonados pueden obtenerse especialmente por difosfonación según las condiciones de la reacción de MOEDRITZER - IRANI, por reacción de una amina con formaldehído y ácido fosforoso.

35 **[0006]** Para acceder a estas estructuras, se propone también la modificación química de un polímero por post-injerto. Este procedimiento incluye dos etapas, es decir la copolimerización de un ácido carboxílico insaturado con un éster (met)acrílico polietoxilado seguida por el injerto de un sintón alcohólico o amina fosfonada o, como variante, la polimerización del ácido carboxílico insaturado y después una esterificación por compuestos polioxilquilados seguido del injerto de un sintón fosfonado.

40 **[0007]** Se conocen igualmente a partir de Mosquet y col. (Journal of Applied Polymer Sciences, 1997, 65, 2545-255) polímeros que ejercen el papel de fluidificante de suspensiones de partículas minerales. Estos polímeros comprenden especialmente funciones fosfónicas o carboxílicas. Este documento muestra que los polímeros que comprenden sustituyentes carboxílicos son fluidificantes menos adecuados que los polímeros que comprenden sustituyentes fosfónicos.

45

[Problema técnico]

[0008] El objeto de la invención es proponer nuevos copolímeros modificados útiles como adyuvantes para suspensiones de partículas minerales.

50

[0009] Otro objeto es proponer un procedimiento de preparación de estos copolímeros sencillo y económico y en particular que no necesite el uso de formaldehído.

[0010] Otro objeto más es proponer adyuvantes para suspensiones de partículas minerales que presentan un poder reductor de agua importante, un buen mantenimiento de la reología, una baja sensibilidad de estos rendimientos a las fluctuaciones de concentración en sulfatos solubles, especialmente sulfatos alcalinos y a las arcillas, especialmente arcillas dilatables.

5

[Resumen de la invención]

[0011] Los objetos señalados anteriormente se alcanzan según la invención mediante copolímeros que incluyen grupos gem-acetofosfónicos.

10

[0012] Además, según la invención se propone un copolímero que comprende una cadena principal hidrocarbonada y grupos laterales, en el que los grupos laterales comprenden grupos carboxílicos, grupos polioxialquilados y grupos gem-acetofosfonados.

15 **[0013]**

Según un segundo aspecto, la invención contempla un procedimiento de preparación de estos copolímeros que comprende las etapas que consisten en:

(i) polimerizar un monómero que transporta un grupo carboxílico, en su caso en presencia de un monómero que transporta un grupo polioxialquilado; y

20

(ii) inyectar el polímero obtenido con un compuesto reactivo gem-acetofosfonado.

[0014] Según un tercer aspecto, la invención contempla un procedimiento de preparación de estos copolímeros por copolimerización, en masa o en solución, en presencia de un catalizador apropiado, de monómeros susceptibles de polimerizar que transportan respectivamente los grupos buscados (grupos carboxílicos, gem-acetofosfónicos y polioxialquilados).

25

[0015] El copolímero gem-acetofosfonado así obtenido se formula ventajosamente antes de su uso, preferentemente en forma de solución, especialmente de solución acuosa. La formulación puede incluir igualmente aditivos habituales en la técnica.

30

[0016] Según otro aspecto, la invención contempla así un adyuvante para suspensiones de partículas minerales que comprende el copolímero según la invención en forma de solución en un disolvente apropiado o en forma seca, especialmente de polvo.

35 **[0017]**

Además, la invención contempla según otro aspecto el uso del copolímero según la invención para la fluidificación de suspensiones de partículas minerales y/o para el mantenimiento de la capacidad de manejo de conglomerantes hidráulicos. Contempla igualmente el uso del copolímero según la invención para reducir la sensibilidad de las composiciones hidráulicas a las arcillas, especialmente arcillas dilatables, y a los sulfatos solubles, especialmente sulfatos alcalinos.

40

[0018] Finalmente, según un último aspecto, la invención contempla una composición de partículas minerales que comprende el copolímero según la invención.

[Definiciones]

45

[0019] En el marco del presente documento, se entiende por el término «suspensión de partículas minerales» o «composición hidráulico» cualquier conglomerante con toma hidráulica, denominado conglomerante hidráulico (se entiende por el término «conglomerante hidráulico» cualquier compuesto que tenga la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permite obtener un sólido que tiene características mecánicas), es decir especialmente además cementos tales como los cementos Portland, los cementos aluminosos, los morteros que comprenden además granulados finos, los hormigones que comprenden además granulados gruesos o incluso los sulfatos de calcio anhidros o semihidratados. Por la expresión cemento se entiende según la invención un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma Cemento NF EN 197-1. El término engloba igualmente las cargas minerales inertes tales como los sulfatos de calcio dihidratados así como carbonato de calcio, dolomita, sílice, hidróxido de titanio y los compuestos arcillosos. La composición hidráulica puede comprender igualmente adiciones minerales. La expresión adiciones minerales designa las lechadas (tal como se define en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.2), las lechadas de acería, los materiales puzolánicos (tal como se define en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.3), las cenizas volantes (tal como se define en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.4), los esquistos calcinados (tal como se define en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo

50

55

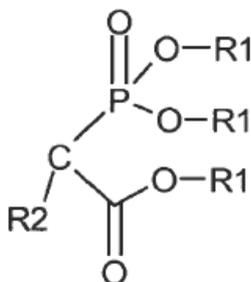
5.2.5), las sustancias calcáreas (tal como se define en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.6) o incluso los vapores de sílices (tal como se define en la norma Cemento NF EN 197-1 párrafo 5.2.7) o sus mezclas. También pueden usarse otras adiciones, no reconocidas actualmente por la norma Cemento NF EN 197-1 (2001). Se trata especialmente de los metacaolines, tales como los metacaolines de tipo A de acuerdo con la norma NF P 18-513, y 5 adiciones silíceas, tales como las adiciones silíceas de mineralogía Qz de acuerdo con la norma NF P 18-509.

[0020] La composición a base de conglomerante hidráulico es, por ejemplo, un hormigón. Por el término hormigón, se entiende una mezcla de conglomerantes hidráulicos, granulados, agua, en su caso de aditivos, y en su caso de adiciones minerales. En el marco de la invención, el término hormigón comprende los morteros.

10

[0021] Por el término «cadena hidrocarbonada» se entiende un grupo que incluye átomos de carbono y de hidrógeno, alifático, saturado o insaturado, aromático, arilalquilo o alquilarilo, lineal o ramificado y en su caso interrumpido y/o terminado por uno o varios heteroátomos tales como S, O, N, P.

15 **[0022]** Por el término «grupo gem-acetofosfonado» se entienden grupos que incluyen un grupo fosfonato y un grupo acetato unidos a un mismo átomo de carbono. Estos grupos tienen la fórmula



20 **[0023]** Por el término «grupo alquilo» se entiende un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, que comprende generalmente de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 10 átomos de carbono.

[0024] De la misma manera por el término «grupo alquileno» se entiende un grupo alquileno lineal o cíclico.

25 **[0025]** Por el término «arcilla dilatada» se entienden las arcillas cuyos espacios interfoliares ocupados por cationes compensadores son susceptibles de dilatarse adsorbiendo una o varias capas de agua.

[0026] Por el término «sulfato soluble» se entienden los sulfatos comprendidos en el conglomerante hidráulico que son solubles especialmente en agua, por ejemplo en agua de amasado. La cantidad de sulfatos solubles se determina en equivalente Na₂O según la norma NF EN 196-2. Los sulfatos solubles son especialmente sulfatos alcalinos.

30

[Descripción detallada de la invención]

35 **[0027]** Los copolímeros según la invención son copolímeros de tipo peine que incluyen, por una parte, una cadena principal hidrocarbonada y, por otra parte, grupos laterales. Además se caracterizan por la presencia a modo de grupos laterales de grupos carboxílicos, grupos polioxilalquilados y grupos gem-acetofosfonados.

40 **[0028]** La presencia simultánea de estos tres tipos de grupos confiere al copolímero las propiedades interesantes a modo de adyuvante, especialmente de superplastificante, para suspensiones de partículas minerales. De forma especialmente ventajosa, la presencia simultánea de estos tres tipos de grupo permite un uso del copolímero en dosificación, en la suspensión de partículas minerales, más bajas que los PCP clásicos que no comprenden grupo acetofosfónico, garantizando al mismo tiempo propiedades interesantes, especialmente en términos de mantenimiento de la capacidad de manejo, tiempo de fraguado, resistencias mecánicas tan precoces 45 como definitivas, bajas sensibilidades a los sulfatos solubles, especialmente sulfatos alcalinos, y a las arcillas, especialmente arcillas dilatadas.

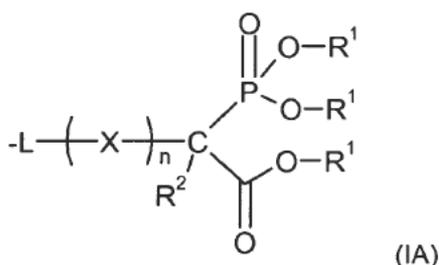
[Copolímeros]

[0029] En su definición más amplia, los copolímeros propuestos según la invención son polímeros de tipo PCP modificados que incluyen grupos gem-acetofosfonados.

[0030] El polímero es de tipo peine, que incluye una cadena principal y grupos laterales. La cadena principal hidrocarbonada no comprende preferentemente heteroátomos. Se prefiere especialmente una cadena principal lineal.

[0031] Según la invención, el copolímero comprende además grupos laterales que incluyen grupos carboxílicos y grupos polioxilalquilados, y además grupos gem-acetofosfonados. Ventajosamente, los grupos laterales polioxilalquilados están unidos a la cadena principal por un enlace éster, éter o amido.

[0032] De manera preferida, los grupos gem-acetofosfonados responden a la fórmula (IA) siguiente:



15 en la que:

[0033] L representa un grupo de enlace con la cadena principal, en particular un enlace, un átomo de oxígeno, un grupo -NR⁴-, (con R⁴ pudiendo ser hidrógeno o un grupo alquilo en C₁-C₆), un átomo de azufre o un grupo alquileo, preferentemente, L es un átomo de oxígeno o un grupo -NR⁴-;

n representa 0 ó 1;

X es un grupo separador, en particular un grupo alquileo en C₁-C₂₀ en su caso sustituido o una secuencia de grupos de fórmula -(QO)_m- en la que Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, siendo m un número entero que varía de 1 a 500, preferentemente, X es un grupo alquileo en C₁-C₆;

R¹ es, independientemente entre sí, un grupo monovalente, especialmente hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o grupo de fórmula -(QO)_mR⁵ en la que Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, m es un número entero que varía de 1 a 500 y R⁵ es hidrógeno o un alquilo en C₁-C₃, o R¹ es un catión, especialmente un catión alcalino, alcalinotérreo o amonio; preferentemente R¹ es un átomo de hidrógeno; y

R² es un grupo monovalente, especialmente un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo o un grupo alquilo en C₁-C₁₀, preferentemente, R² es un grupo hidroxilo o un átomo de hidrógeno, especialmente R² es un átomo de hidrógeno.

[0034] Preferentemente, en los compuestos (Ia), n es igual a 0 o n es igual a 1 y X es un grupo alquileo en C₁-C₆.

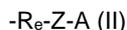
[0035] El grupo L es el que se une más a menudo a un grupo carboxílico del copolímero y el átomo de oxígeno y forma entonces una función éster y los grupos aminos una función amido.

[0036] La proporción de grupos gem-acetofosfonados respectivos en el copolímero según la invención puede variar ampliamente. En particular, los copolímeros comprenden del 0,1 al 60%, en particular del 1 al 40% y muy especialmente del 2 al 10% en número de grupos laterales gem-acetofosfonados.

[0037] El copolímero incluye igualmente a modo de grupos laterales grupos polioxilalquilados. Estos grupos polioxilalquilados pueden estar unidos a la cadena principal directamente o por medio de grupos formados con las funciones carboxílicas presentes, especialmente por un enlace éster o amido.

[0038] Igualmente pueden estar integrados en los grupos gem-acetofosfonatos, especialmente de fórmula (I).

[0039] Los grupos polioxilalquilados pueden tener especialmente la fórmula (II) siguiente:



5 en la que:

R_e es un grupo alquileo en C_1-C_{12} o un grupo $C=O$ o incluso está ausente; y

Z es un átomo de oxígeno o un grupo $N-R^4$, con R^4 pudiendo ser un hidrógeno o un grupo alquilo en C_1-C_6 ; y

A es un grupo de fórmula $-(QO)_m-R^3$ en la que:

10 Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquilenos;

m es un número entero que varía de 1 a 500; y

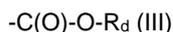
R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo en C_1-C_{12} , preferentemente metilo.

15 **[0040]** El copolímero comprende en general del 0,001 al 80% en número, en particular del 10 al 50% en número de grupos polioxilalquilados.

[0041] Según la invención, el copolímero incluye además grupos carboxílicos, además de los presentes en los grupos acetofosfónicos.

20

[0042] Preferentemente, estos grupos carboxílicos responden a la fórmula (III) siguiente:



25 en la que:

R_d representa H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo en C_1-C_{12} , o un catión alcalino, alcalinotérreo o amonio.

30 **[0043]** La proporción de grupos carboxílicos, además de los presentes en los grupos acetofosfonatos, en el copolímero puede variar del 0 al 90%, en particular del 40 al 80% en número de grupos carboxílicos.

[0044] Estos grupos carboxílicos pueden estar en forma de ácido no disociado. Con la máxima frecuencia, estarán sin embargo al menos parcial o totalmente neutralizados, esterificados o amidificados.

35

[0045] El copolímero según la invención presenta generalmente una masa molar media comprendida entre 1.000 y 220.000 (Mw), preferentemente entre 10.000 y 110.000 (Mw) determinada por SEC («size exclusion chromatography», cromatografía líquida por exclusión molecular) en equivalente de polioxiétileno patrón.

40 **[0046]** El índice de polimolecularidad I_p está comprendido preferentemente entre 1 y 5, preferentemente entre 1,5 y 3. El índice de polimolecularidad es la relación entre la masa molecular en peso (Mw) y la masa molecular en número (Mn).

[0047] El índice de éster en el copolímero según la invención puede variar en gran medida. Es
45 preferentemente del 10 al 70%, por ejemplo del 20 al 50%.

[0048] El índice de éster teórico se determina a partir del número de moles de ácido introducidos (que puede determinarse por medio del índice de ácido (o índice de acidez) del poliácido usado) y el número de moles de grupo polioxilalquilado introducidos. El índice de éster real se determina a partir del número de moles de ácido introducidos
50 (que puede determinarse por medio del índice de ácido del ácido usado) y el número de moles residual del grupo polioxilalquilado.

[0049] Los valores de índice de éster dados en la presente descripción y en los ejemplos corresponden al índice de éster real.

55

[Procedimiento de preparación de los copolímeros según la invención]

[0050] Según un segundo aspecto, la invención propone un procedimiento de preparación del copolímero injertado por grupos gem-acetofosfonados descrito anteriormente.

[0051] Para la preparación del copolímero según la invención pueden convenir varios tipos de reacciones.

[0052] Especialmente, puede prepararse por copolimerización de monómeros apropiados o por modificación de un polímero por injerto de grupos laterales. Este último procedimiento se denomina también post-injerto.

[0053] Así, según una forma de realización, el copolímero descrito se prepara por copolimerización, en masa o en solución, en presencia de un catalizador apropiado, de monómeros susceptibles de polimerizar que transporta respectivamente los grupos buscados. Así se puede polimerizar una mezcla que comprende un monómero que transporta un grupo gem-acetofosfonato, un monómero que transporta un grupo carboxílico y en su caso un monómero que transporta un grupo polioxialquilado.

[0054] Un monómero apropiado que transporta el grupo gem-acetofosfonato es especialmente vinílico, (met)acrílico o (met)acrilamido portador de un motivo gem-acetofosfonato.

[0055] Un monómero que transporta un grupo polioxialquilado apropiado es especialmente (met)acrilato o (met)acrilamido de metoxipolietilenglicol.

[0056] El monómero que transporta un grupo carboxílico puede elegirse en particular entre ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, sus mezclas y sus derivados sustituidos o incluso un compuesto susceptible de generar funciones carboxílicas insaturadas *in situ*, como anhídrido maleico.

[0057] El copolímero según la invención puede obtenerse entonces por copolimerización de estos monómeros, especialmente por vía de radicales en las condiciones habituales en presencia de un cebador apropiado.

[0058] Según otra forma de realización, el polímero se prepara mediante un procedimiento denominado de «post-injerto». En este procedimiento, un polímero que comprende una cadena hidrocarbonada y grupos laterales carboxílicos y en su caso grupos laterales polialcoxilados es modificado por injerto de grupos gem-acetofosfonados.

[0059] El injerto se realiza preferentemente por reacción de los grupos carboxílicos con un compuesto gem-acetofosfonado que transporta una función reactiva, especialmente un grupo alcohol o amina, primario o secundario.

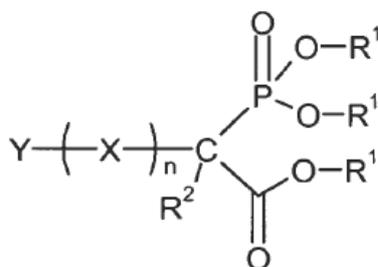
[0060] Además, según un segundo aspecto, la invención contempla un procedimiento de preparación del copolímero descrito anteriormente que comprende las etapas que consisten en:

- (i) polimerizar un monómero que transporta un grupo carboxílico, en su caso en presencia de un monómero que transporta un grupo polioxialquilado; y
- (ii) injertar el polímero obtenido con un compuesto reactivo gem-acetofosfonado.

[0061] Como variante, se puede polimerizar el monómero carboxílico y después esterificar en el grado deseado los grupos carboxílicos por compuestos polioxialquilados, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente FR-2.776.285, e injertar un compuesto reactivo gem-acetofosfonado. Preferentemente, el monómero carboxílico se polimeriza y después se esterifica en el grado deseado por compuestos polioxialquilados, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente FR-2.776.285, y después se injerta el producto obtenido con un compuesto reactivo gem-acetofosfonado.

[0062] Preferentemente, el compuesto reactivo gem-acetofosfonado es un alcohol o una amina gem-acetofosfonado, prefiriéndose las aminas debido a su mejor reactividad a baja temperatura e igualmente porque los amidos que generan son estables en una gama de pH comprendida entre 10 y 13.

[0063] Ventajosamente, el compuesto reactivo gem-acetofosfonado tiene la fórmula (I) siguiente:



(I)

en la que:

- 5 Y es un grupo funcional susceptible de reaccionar con las funciones carboxílicas del polímero, especialmente un grupo hidroxilo, amina primaria o secundaria, isocianato o tiol, preferentemente Y es un grupo hidroxilo, amina primaria o secundaria, isocianato;
- n representa 0 ó 1
- X un grupo separador, en particular un grupo alquileo en C₁-C₂₀ en su caso sustituido o una secuencia de grupos de fórmula -(QO)_m en la que Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, preferentemente, X es un grupo alquileo en C₁-C₆, siendo m un número entero que varía de 1 a 500;
- 10 R¹ es, independientemente entre sí, un grupo monovalente, especialmente hidrógeno, un catión, especialmente un catión alcalino, alcalinotérreo o amonio o un grupo alquilo de C₁-C₆ y preferentemente de C₁-C₃; preferentemente R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₃; y
- 15 R² es un grupo monovalente, especialmente hidrógeno, hidroxilo o alquilo en C₁-C₁₀, preferentemente, R² es un grupo hidroxilo o un átomo de hidrógeno.

[0064] El polímero para injertar no incluirá necesariamente grupos polioxilalquilados desde el momento en que el compuesto gem-acetofosfonado los incluye.

[0065] La reacción de injerto puede realizarse ventajosamente a 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 entonces de la mezcla de reacción por evaporación, y el producto de reacción se recupera en forma de residuo
25 seco.

[0066] Los grupos carboxílicos o fosfónicos presentes en el producto de reacción pueden ser a continuación total o parcialmente neutralizados.

30 [El adyuvante]

[0067] Según un tercer aspecto, la invención propone un adyuvante para suspensiones de partículas minerales que comprende el copolímero descrito.

35 **[0068]** Para facilitar la implementación y la dosificación, el adyuvante puede presentarse en forma de solución en un disolvente apropiado.

[0069] Preferentemente, el disolvente apropiado comprende o está constituido por agua. En algunos casos, puede contemplarse el uso de otro disolvente, como un alcohol o un glicol, por ejemplo etilenglicol o glicerol, como
40 complemento o alternativa, por ejemplo para facilitar la solubilización.

[0070] La concentración del adyuvante en el polímero depende principalmente de la aplicación contemplada. Generalmente, el adyuvante comprende del 1 al 50, preferentemente del 10 al 30% en peso de polímero con respecto al peso total.

45

[0071] Como variante, el adyuvante puede presentarse igualmente en forma seca, especialmente en polvo.

[0072] La formulación del adyuvante puede comprender además otros aditivos habituales, tales como agentes antiespumantes; aceleradores; retardantes; agentes hidrófugos; agentes modificadores de la reología tales

como agentes de viscosidad, tixotrópicos o agentes que aumentan el umbral de flujo de otros dispersantes, agentes de arrastre de aire o estabilizantes de agentes antiespumantes.

[Uso de copolímeros según la invención]

- 5
- [0073]** Según un cuarto aspecto, la invención propone el uso del adyuvante para la fluidificación de suspensiones de partículas minerales y para el mantenimiento de la capacidad de manejo de conglomerantes hidráulicos.
- 10 **[0074]** A modo de composición que comprende un conglomerante hidráulico, se pueden mencionar en particular las composiciones de cemento, y especialmente los hormigones, especialmente los hormigones prefabricados y los hormigones listos para su empleo. Estos hormigones pueden estar destinados especialmente a edificios y a ingeniería civil.
- 15 **[0075]** La cantidad de adyuvante que se añadirá a la suspensión de partículas minerales depende, naturalmente, de las propiedades buscadas y de la aplicación contemplada. Se observa que para las composiciones preferidas de la invención, en cambio, esta dosificación varía poco con la naturaleza del medio, y en particular poco con la composición química de los conglomerantes hidráulicos usados.
- 20 **[0076]** Generalmente, para una composición de conglomerante hidráulico, especialmente una composición de cemento, es apropiada una dosificación de adyuvante del 0,01 al 2%, preferentemente del 0,05 al 1% y muy en particular del 0,1 al 0,5% en peso de polímero con respecto al peso del conglomerante hidráulico, especialmente cemento para la mayor parte de las aplicaciones estándar.
- 25 **[0077]** A modo indicativo, una dosificación eficaz de adyuvante para la preparación de una composición de hormigón listo para su empleo es del 0,7 al 1,5% de una formulación al 20% en peso de extracto seco con respecto al peso de cemento.
- [0078]** El mecanismo de acción de los polímeros descritos no está comprendido, al entenderse que el de los
30 superplastificantes en los cementos todavía no se ha elucidado completamente de forma general.
- [0079]** Sin embargo, se supone que el efecto fluidificante de los superplastificantes procede principalmente de fuerzas de repulsión que intervienen entre los copolímeros adsorbidos en la superficie de los granos.
- 35 **[0080]** Se supone que el motivo de las propiedades especiales a modo de adyuvante es la presencia conjugada, en los copolímeros con grupos gem-acetofosfonados según la invención, de largas cadenas polioxilalquiladas que provocan el efecto de dispersión, y de grupos fosfonato y carboxilato que tienen una alta capacidad de formación de complejos y un poder de adsorción excepcional en relación con los cationes di- o
40 trivalentes tales como calcio o aluminio.
- [0081]** Además, se ha observado, de forma sorprendente, que los copolímeros gem-acetofosfonados según la invención presentan un excelente compromiso entre poder reductor de agua y mantenimiento de la reología en un gran intervalo de concentración en cadenas polioxilalquiladas. Además, de forma sorprendente, se ha observado que los copolímeros de la invención podían usarse en dosificaciones más bajas, en las composiciones a base de
45 conglomerante hidráulico, que los PCP clásicos que no comprenden grupo acetofosfónico.
- [0082]** Se ha constatado además que los copolímeros según la invención presentan una sensibilidad reducida a los sulfatos solubles, especialmente sulfatos alcalinos, presentes especialmente en los cementos.
- 50 **[0083]** En efecto, los ensayos realizados han demostrado que la funcionalización de los PCP por sintones gem-acetofosfónicos permite perturbar la adsorción de los iones sulfato a la superficie de las partículas de cemento y así favorecer la del copolímero funcionalizado y por ello su acción dispersante.
- [0084]** Esta adsorción disminuye intensamente en el caso de contenidos de iones sulfatos elevados a
55 consecuencia de la competencia de adsorción, en la superficie de los granos de cemento, entre los iones sulfatos y el copolímero. Así, contenidos elevados en sulfatos solubles, especialmente sulfatos alcalinos, conducen generalmente a una baja reducción de agua, debida sin duda a una adsorción inicial más baja del copolímero. Sin embargo, se observa con la máxima frecuencia una mejor capacidad de manejo de las composiciones, que se supone relacionada con una mejor disponibilidad del copolímero en el líquido intersticial lo que permite prolongar el

efecto dispersante.

[0085] Además, el copolímero según la invención presenta ventajosamente una sensibilidad reducida a las arcillas, especialmente arcillas dilatables, a menudo presentes en las arenas y los rellenos calcáreos constitutivos de 5 suspensiones de partículas minerales.

[0086] En efecto, la presencia de arcillas, especialmente arcillas dilatables, en las composiciones hidráulicas afecta a la eficacia de los superplastificantes debido a su adsorción en la superficie de estas arcillas, especialmente arcillas dilatables, y a la intercalación de sus injertos polietoxilados en los espacios interfoliares de estas arcillas. La 10 disminución del mantenimiento de fluidez requiere así aumentar la dosificación de adyuvante, lo que engendra a su vez costes y puede conllevar además una degradación de otras propiedades tales como la resistencia a la compresión y la durabilidad del material y que puede conducir además a la aparición de fisuras.

[0087] Se supone que este efecto ventajoso está relacionado con que la presencia de grupos gem- 15 acetofosfónicos en los copolímeros según la invención aumenta su afinidad para la superficie de granos de cemento a expensas de la de partículas de arcilla. Este fenómeno puede deberse al aporte de cargas aniónicas suplementarias, relacionado con la sustitución de un grupo carboxilato por 2 funciones fosfonato y 1 función carboxilato, lo que dificulta el acercamiento a las arcillas y, por tanto, la adsorción en su superficie.

20 **[0088]** De forma preferida, los copolímeros de la invención que presentan un índice de éster del 30 al 70%, preferentemente del 30 al 50%, presentan una baja sensibilidad a las arcillas, especialmente arcillas dilatables.

[0089] Los copolímeros injertados obtenidos tal como se describe anteriormente son especialmente interesantes a modo de plastificantes de suspensiones de partículas minerales, en particular de composiciones de 25 cemento y de formulaciones de yeso.

[0090] En efecto, presentan:

- un poder reductor de agua elevado,
- 30 - una insensibilidad a los sulfatos solubles, especialmente sulfatos alcalinos, de los cementos,
- una disminución de la sensibilidad a las arcillas, especialmente arcillas dilatables, presentes en las arenas,
- un poder fluidificante muy bueno de las composiciones hidráulicas con un muy buen mantenimiento de la fluidez.

[0091] Los copolímeros según la invención pueden usarse directamente en la composición de partículas 35 minerales, especialmente la composición de conglomerante hidráulico. Igualmente pueden implementarse durante el cepillado de las partículas minerales, especialmente del conglomerante hidráulico, antes de la preparación de la composición.

[Composiciones de partículas minerales]

40

[0092] Finalmente, según un último aspecto, la invención contempla una composición de partículas minerales que comprende el copolímero según la invención.

[0093] Las composiciones con adyuvantes así obtenidas presentan una capacidad de manejo prolongada con 45 una baja dosificación, comprendido en presencia de contenidos de sulfatos solubles, especialmente sulfatos alcalinos, y/o de arcillas, especialmente arcillas dilatables, elevados. Por ello son interesantes para un amplio abanico de aplicaciones, en particular hormigones listos para su empleo, hormigones autocompactantes, hormigones de alto o muy alto rendimiento (BHP y BTHP) u hormigones de prefabricación.

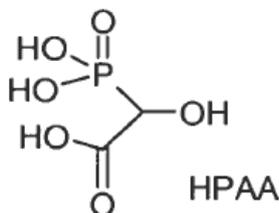
50 **[0094]** La invención se comprenderá mejor con respecto a los ejemplos que se muestran a continuación a modo no limitativo.

EJEMPLOS

55 **A. Preparación del sintón acetofosfonado**

Preparación de ácido 2-hidroxifosfonoacético (HPAA)

[0095]



5 **[0096]** Este compuesto está disponible comercialmente, especialmente con la denominación BelcoR575® en la empresa BWA.

[0097] Este compuesto puede prepararse igualmente por reacción de tricloruro de fósforo PCl_3 con ácido glicólico ($\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) seguido de una reacción de hidrólisis.

10 **[0098]** Este compuesto puede prepararse igualmente a partir de un éster etílico del ácido glicólico y de dietilfosfito y después hidrolizarse en medio ácido o por tratamiento con bromuro de trimetilsililo y a continuación hidrolizado tal como se describe en el la patente EP-0.027.199.

B. Preparación de los polímeros

15

Ejemplo 1A y 1B. Preparación de un copolímero policarboxílico polialcoxilado de referencia

[0099] En un matraz de dos bocas con balón de 500 mL provisto de agitación magnética, cubierto con un refrigerante y con protección con atmósfera de nitrógeno y colocado en un baño de aceite con termostato, se cargan
20 73,57 g (323,4 mmoles) de ácido polimetacrílico ($M_n = 4.100$ g/mol; extracto seco = 30%, índice de acidez 181,1 mg KOH/g) y después se introducen 0,48 g (5,95 mmoles) de sosa (solución acuosa de NaOH al 50% en peso). Se procede entonces a la carga de 34,35 g (46 mmoles) de metoxipolietilenglicol (MPEG) de masa molar 750 g/mol y después de 91,60 g (46 mmoles) de metoxipolietilenglicol (MPEG) de masa molar 2.000 g/mol y se lleva la temperatura del medio de reacción a 175°C. Cuando la temperatura del medio de reacción alcanza 100°C, se pone
25 el reactor en vacío parcial (<20 mbar).

[0100] Se toma como T0, tiempo de inicio de reacción, el momento en que el medio de reacción se vuelve homogéneo. Se deja proseguir la reacción de esterificación durante 7 h a 175°C antes de dejar que el medio de reacción recupere la temperatura ambiente.

30

[0101] Se obtiene una base anhidra que presenta una masa de copolímero de tipo peine de 147,5 g, es decir, el 73,8% con respecto a la mezcla de reacción inicial.

[0102] El ejemplo 1A corresponde a un polímero con el 27,5% de índice de éster y el ejemplo 1B a un
35 polímero con el 38,5% de índice de éster.

[0103] El índice de éster se mide a partir del índice de ácido del ácido polimetacrílico que da acceso al número de moles de ácido introducidos. La determinación del número de moles de MPEG residual por GPC permite deducir el índice de éster real.

40

Ejemplo 2A y 2B. Preparación de copolímeros de tipo PCP injertados en HPAA según la invención

[0104] Se ha demostrado que la introducción simultánea del sintón gem acetofosfónico con los compuestos polialcoxilados perturba la reacción de esterificación.

45

[0105] En cambio, una introducción diferida en el medio de reacción, por ejemplo al cabo de 4 horas de reacción, permite encontrar un índice de injerto de MPEG equivalente al de la reacción de referencia sin sintón acetofosfonado.

50 **[0106]** Estas son las condiciones operativas que se han mantenido en lo sucesivo del estudio.

[0107] En un matraz de dos bocas con balón de 500 mL provisto de agitación magnética, cubierto por un

refrigerante y con protección con atmósfera de nitrógeno y colocado en un baño de aceite con termostato, se cargan 73,57 g (323,4 mmoles) de ácido polimetacrílico (Mn = 4.100 g/mol; extracto seco = 30%, índice de acidez 181,1 mg KOH/g) y después se introducen 0,48 g (5,95 mmoles) de sosa (solución acuosa de NaOH al 50% en peso). Se procede entonces a la carga de 34,35 g (46 mmoles) de metoxipolietilenglicol (MPEG) de masa molar 750 g/mol y después de 91,60 g (46 mmoles) de metoxipolietilenglicol (MPEG) de masa molar 2.000 g/mol y se lleva la temperatura del medio de reacción a 175°C. Cuando la temperatura del medio de reacción alcanza 100°C, se pone el reactor en vacío parcial (<20 mbar).

10 **[0108]** Se toma como T0, tiempo de inicio de reacción, el momento en que el medio de reacción se vuelve homogéneo. Después de 4 h de cocción a 175°C, se introducen muy lentamente 4,11 g de sintón acetofosfonado HPAA del ejemplo 1 (4% en peso), y se deja proseguir la reacción de esterificación durante 3 h más a 175°C antes de dejar que el medio de reacción recupere la temperatura ambiente.

15 **[0109]** Se obtiene una base anhidra que presenta una masa de copolímero injertado de 143,3 g, es decir, el 71,7% con respecto a la mezcla de reacción inicial.

20 **[0110]** La solución obtenida de copolímero portador de funciones carboxílicas, de injertos de poliéter y de motivos gem-acetofosfónicos, se formula a continuación mediante el añadido del 0,5% en peso de amina oleica a 2 moles de óxido de etileno (comercializada con la denominación NORAMOX O₂ por CECA) y del 1,2% en peso de tributilfosfato (antiespumantes).

[0111] Finalmente, se diluye el producto con agua para obtener un extracto seco del 30% y se neutraliza con hidróxido de sodio a pH 7.

25 **[0112]** El dispersante así preparado está listo para su empleo.

[0113] La tabla 1 siguiente reagrupa las características de cada uno de los polímeros obtenidos según los ejemplos 1, 2A y 2B.

30 Tabla 1: Características de los polímeros según los ejemplos 1 y 2

Ejemplo	Mezcla de reacción	% poliox residual
1A	27,5% MPEG2000 + ácido polimetacrílico	1,06
1B	38,5% MPEG2000 + ácido polimetacrílico	0,93
2A	27,5% MPEG2000 + ácido polimetacrílico + 4% HPAA	0,83
2B	38,5% MPEG2000 + ácido polimetacrílico + 4% HPAA	1,12

35 **[0114]** Los porcentajes de poliox residuales se obtienen por GPC y se expresan en porcentaje en masa del medio de reacción.

C. Evaluación de las propiedades de aplicación

1. Poder reductor del agua

40 **[0115]** Con el fin de evaluar el poder reductor de agua de copolímero, se han formulado morteros añadiendo dichos copolímeros a modo de superplastificantes.

[0116] La composición del mortero preparado se detalla en la tabla 2 mostrada más adelante.

45 **[0117]** Los ejemplos se han implementado con los copolímeros de los ejemplos 1A, 1B, 2A, 2B y con los copolímeros de los ejemplos 1A y 1B en los que se ha añadido el 4% de HPAA no injertado (en solución en la formulación).

50 **[0118]** El mortero se prepara según el procedimiento siguiente:

En la cuba de una hormigonera PERRIER se han introducido las dos arenas, normalizada y FULCHIRON. Después del hormigonado de las arenas durante 30 segundos a una velocidad de aproximadamente 140 vueltas/min, se añade en el lapso de 15 segundos, el agua de prehumectación que representa 1/3 del agua total que se introducirá. Se lleva un seguimiento de la mezcla durante 15 segundos antes de dejar reposar la masa durante 4 minutos. A

continuación se introduce el cemento y el relleno calcáreo (origen ERBRAY suministrado por la Société MEAC) y después se lleva un seguimiento de la mezcla durante 1 minuto antes de añadir el resto del agua de amasado, así como la totalidad del adyuvante en el lapso de 30 segundos. A continuación se detiene la hormigonera unos instantes para raspar los bordes de la cuba de hormigonado con el fin de tener una masa muy homogénea y 5 después se lleva un seguimiento de la mezcla durante 1 minuto más a velocidad rápida de 280 vueltas/min.

Tabla 2: Composición del mortero usado para evaluar la capacidad de manejo

Componente	Masa [g]
Cemento SPLC 52,5 N	624,9
Relleno ERBRAY	412,1
Arena AFNOR (granulometría 0/2)	1.350
Arena FULCHIRON (granulometría 0/0,5)	587,7
Agua total	375,1

10 **[0119]** Se ha evaluado la capacidad de manejo de los morteros formulados con los copolímeros midiendo el diámetro de esparcimiento (slump flow) según el procedimiento descrito a continuación.

[0120] Se llena un molde sin fondo de forma troncocónica, de reproducción a escala 0,5 del cono de Abrams (véase norma NF 18-451, 1981); para efectuar el esparcimiento, se levanta el cono en perpendicular a la placa con un cuarto de vuelta. El esparcimiento se obtiene a 5, 30, 60, 90 y 120 minutos según 2 diámetros a 90° con un metro de cinta. El resultado de la medida de esparcimiento es la media de los 2 valores a +/- 1 mm. Los ensayos se realizan a 20°C.

[0121] La dosificación del copolímero se determina de manera que se alcanza un esparcimiento objeto 20 comprendido entre 310 y 330 mm. Salvo indicación en sentido contrario, la dosificación se expresa en % en peso con respecto al peso del conglomerante total (relleno + cemento)).

[0122] Los resultados obtenidos para los morteros formulados con los copolímeros se resumen en la tabla 3 25 siguiente.

Tabla 3: Esparcimiento de un mortero con adyuvante de copolímeros de los ejemplos 1 y 2

EJ.	Injerto [% molar]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [min]					Pérdida de fluidez [%]
			5	30	60	90	120	
1A (27,5% de MPEG)	-	0,65	315	320	325	315	285	9,5
1A + 4% en peso HPAA en la formulación	4% HPAA sin injerto	0,70	320	330	330	320	310	3,1
2A (27,5% de MPEG)	4% HPAA	0,55	325	320	330	315	300	7,7
1 B (38,5% de MPEG)	-	1,30	320	300	300	295	290	9,4
1B + 4% en peso HPAA en la formulación	4% HPAA sin injerto	1,30	300	290	280	275	280	6,6
2B (38,5% de MPEG)	4% HPAA	1,10	325	325	325	330	325	0

[0123] En el análisis de los resultados, se constata que el injerto del 4% de HPAA permite reducir 30 sustancialmente la dosificación (paso del 0,65% al 0,55% y de 1,3 a 1,1) para un esparcimiento inicial equivalente.

[0124] Se verifica además que el simple añadido a la formulación testigo del 4% HPAA, que ya no se injerta en el copolímero, no permite modificar el poder reductor de agua del copolímero injertado testigo.

35 **[0125]** La mejora del poder reductor de agua de los copolímeros injertados acetofosfónicos puede explicarse

por una mayor afinidad para la superficie de los granos de cemento.

2. Mejora del poder reductor de agua con mantenimiento de fluidez

- 5 **[0126]** Con la lectura de la tabla 3 anterior se constata que el uso de un aditivo que incluye un copolímero policarboxílico polialcoxilado injertado por el 4% de HPAA en una formulación de cemento permite una reducción de la dosificación de superplastificante con un mantenimiento de la fluidez en el curso del tiempo.

3. Sensibilidad a los sulfatos solubles

10

- [0127]** Con el fin de evaluar el impacto de la presencia de sulfatos alcalinos en la eficacia de los copolímeros de los ejemplos precedentes a modo de superplastificante, se han realizado ensayos con morteros con contenido de sulfatos variable.

- 15 **[0128]** El contenido de sulfatos alcalinos de los morteros se ha modificado mediante la adición de sulfato de sodio en polvo al cemento (0,8% en peso con respecto al peso del cemento en seco/seco). A continuación se ha preparado el mortero según la formulación indicada en la tabla 4 siguiente, añadiendo al agua de amasado la dosificación indicada de copolímero.

- 20 **[0129]** Se ha evaluado el esparcimiento de estos morteros tal como se describe anteriormente.

Tabla 4: Composición del mortero usado para evaluar la sensibilidad a los sulfatos

Componente	Masa [g]
Cemento SPLC 52,5N	624,9
Relleno ERBLAY	412,1
Arena AFNOR (granulometría 0/2)	1.350
Arena FULCHIRON (granulometría 0/0,5)	587,7
Na ₂ SO ₄	2,58
Agua total	375,1

- 25 **[0130]** Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 5 mostrada a continuación. La concentración en sulfatos total indicada tiene en cuenta el índice de sustancias alcalinas presente inicialmente en el cemento, evaluado al 0,6% en peso (seco/seco).

- 30 **[0131]** Se observa que la adición de sulfato se acompaña de una disminución sensible del poder reductor del agua. Sin querer limitarse a ninguna teoría, esta disminución del poder reductor de agua parece estar relacionada con la competencia de adsorción en la superficie de los granos de cemento entre el copolímero y los iones sulfatos. La introducción en el esqueleto PCP del grupo gem acetofosfónico permite minimizar mucho esta pérdida de poder reductor de agua, ya que se observa una desviación de esparcimiento de 50 mm en 2 horas entre el PCP no funcionalizado y el PCP funcionalizado por el grupo acetofosfónico.

35

Tabla 5: Efecto de los sulfatos

EJ.	Injerto [% molar]	Na ₂ SO ₄ añadido [% en peso del cemento]	Dosificación [%]	Esparcimiento T [mm]				
				5 min	30 min	60 min	90 min	120 min
1B	-	-	1,3	330	320	315	310	310
1B	-	0,35% Na ₂ O eq o 0,8% Na ₂ SO ₄	1,3	230	215	215	210	200
2B	4% HPAA	0,3	1,1	325	325	325	330	325
2B	4% HPAA	0,35% Na ₂ O eq o 0,8% Na ₂ SO ₄	1,1	280	270	260	260	260
2B	4% HPAA	0,35% Na ₂ O eq o 0,8% Na ₂ SO ₄	1,4	310	310	315	305	305

- 40 **[0132]** Se constata que el copolímero según la invención soporta índices de sulfatos solubles, especialmente sulfatos alcalinos, en el cemento muy superiores al superplastificante de referencia.

[0133] El uso de los copolímeros según la invención a modo de superplastificantes es así menos sensible a los sulfatos solubles, especialmente los sulfatos alcalinos, en los cementos, en comparación con el copolímero no injertado. Esta observación puede explicarse por un poder de formación de complejo del grupo fosfonato y del grupo carboxilato con respecto a los iones calcio superior comparado con los iones sulfato.

5

3. Sensibilidad a las arcillas

[0134] Los superplastificantes son igualmente sensibles a la presencia de arcillas en las composiciones, generalmente en las arenas.

10

[0135] Con el fin de evaluar esta sensibilidad de los copolímeros, se ha medido el esparcimiento de morteros formulados con una arena contaminada con una arcilla (montmorillonita KSF) y se ha comparado con el de un mortero formulado con una arena limpia no contaminada.

15

[0136] Salvo indicación en sentido contrario, el porcentaje de arcilla se expresa en % en peso seco con respecto a la arena total en seco, compuesta por arena AFNOR y arenilla FULCHIRON. La arcilla añadida se introduce con la arena antes de añadir el agua de prehumectación.

20

[0137] Los morteros se han preparado según la formulación indicada en la tabla 4 anterior, usando cemento de alto índice de productos alcalinos (Cemento SPLC 52,5 N) y los copolímeros según el ejemplo 1A, 1B, 2A y 2B.

[0138] Los resultados de los ensayos se presentan en la tabla 6 mostrada a continuación.

25

[0139] Estos resultados muestran que los copolímeros según la invención estudiados permiten una reducción de la dosificación usada para rendimientos idénticos con respecto a la sensibilización a las arcillas. Los copolímeros según la invención que presentan un índice de éster más elevado son claramente menos sensibles a la arcilla presente en las arenas, hasta el punto de neutralizar en gran medida el efecto muy perjudicial del 0,5% en peso de arcilla (con respecto a la arena seca) en la fluidez de la composición de cemento.

30

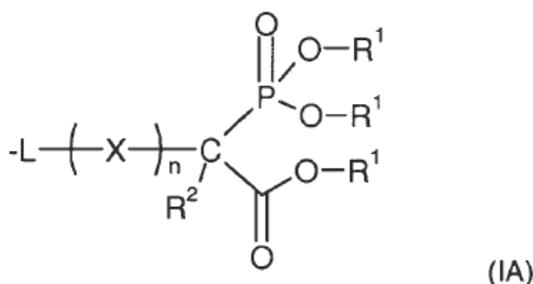
Tabla 6: Efecto de la arcilla

EJ.	Injerto [%molar]	Arcilla añadida* [% en peso]	Dosificación	Esparcimiento T [min]				
				5	30	60	90	120
1A	-	-	0,65	315	320	325	315	285
1A	-	0,5	0,65	260	260	260	245	220
2A	4% HPAA	-	0,55	325	320	330	315	300
2A	4% HPAA	0,5	0,55	255	245	245	230	200
1B	-	-	1,3	330	320	315	310	310
1B	-	0,5	1,3	250	230	230	220	200
2B	4% HPAA	-	1,1	325	325	325	330	325
2B	4% HPAA	0,5	1,1	305	285	290	295	285

* La arcilla añadida es una montmorillonita KSF comercializada por ALDRICH

REIVINDICACIONES

1. Copolímero que comprende una cadena principal hidrocarbonada y grupos laterales, en el que los grupos laterales comprenden grupos carboxílicos, grupos polioxilalquilados y grupos gem-acetofosfonados.
2. Copolímero según la reivindicación 1, en el que los grupos laterales polioxilalquilados están unidos a la cadena principal por un enlace éster, éter o amido.
3. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que los grupos laterales gem-acetofosfonados responden a la fórmula (IA) siguiente:



en la que:

- L representa un grupo de enlace con la cadena principal, en particular un enlace, un átomo de oxígeno, un grupo -NR⁴-, con R⁴ pudiendo ser hidrógeno o un grupo alquilo en C₁-C₆, un átomo de azufre o un grupo alquileo, preferentemente, L es un átomo de oxígeno o un grupo -NR⁴-;
- n representa 0 ó 1;
- X es un grupo separador, en particular un grupo alquileo en C₁-C₂₀ en su caso sustituido o una secuencia de grupos de fórmula -(QO)_m- en la que Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, siendo m un número entero que varía de 1 a 500, preferentemente, X es un grupo alquileo en C₁-C₆;
- R¹ es, independientemente entre sí, un grupo monovalente, especialmente hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o grupo de fórmula -(QO)_mR⁵ en la que Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquileo, m es un número entero que varía de 1 a 500 y R⁵ es hidrógeno o un alquilo en C₁-C₃, o R¹ es un catión, especialmente un catión alcalino, alcalinotérreo o amonio; y R² es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o grupo alquilo en C₁-C₁₀.
4. Copolímero según la reivindicación 3, en el que los grupos gem-acetofosfonados tienen la fórmula (IA), con L formando con un grupo carboxílico del copolímero una función amido o un grupo éster.
5. Copolímero según la reivindicación 3 ó 4, en el que los grupos gem-acetofosfonados tienen la fórmula (IA), siendo n igual a 0.
6. Copolímero según la reivindicación 3 ó 4, en el que los grupos gem-acetofosfonados tienen la fórmula (IA), siendo n igual a 1 y siendo X un grupo alquileo en C₁-C₆.
7. Copolímero según una de las reivindicaciones 3 a 6, en el que los grupos gem-acetofosfonados tienen la fórmula (IA), siendo R¹ un átomo de hidrógeno o un catión alcalino, alcalinotérreo o amonio.
8. Copolímero según una de las reivindicaciones 3 a 7, en el que los grupos gem-acetofosfonados tienen la fórmula (IA), siendo R² un grupo hidroxilo o un átomo de hidrógeno.
9. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los grupos polioxilalquilados tienen la fórmula (II) siguiente:



en la que:

R_e es un grupo alquileo en C_1-C_{12} o un grupo $C=O$ o incluso está ausente; y

Z es un átomo de oxígeno o un grupo $N-R^4$, con R^4 pudiendo ser un hidrógeno o un grupo alquilo en C_1-C_6 ; y

5 A es un grupo de fórmula $-(QO)_m-R^3$ en la que:

Q representa un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de estos grupos de alquilenos;

m es un número entero que varía de 1 a 500; y

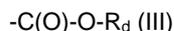
R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo en C_1-C_{12} .

10

10. Copolímero según la reivindicación 9, en el que en los grupos polioxilalquilados de fórmula (II), A es un grupo de fórmula $-(QO)_m-R^3$ en la que R^3 es un metilo.

11. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los grupos carboxílicos responden a la

15 fórmula (III) siguiente:



en la que:

20

R_d representa H o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo en C_{12} , o un catión alcalino, alcalinotérreo o amonio.

12. Procedimiento de preparación de un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas que consisten en:

25

(i) polimerizar un monómero que transporta un grupo carboxílico, en su caso en presencia de un monómero que transporta un grupo polioxilalquilado; y

(ii) injertar el polímero obtenido con un compuesto reactivo gem-acetofosfonado.

30

13. Adyuvante para suspensiones de partículas minerales que comprende el copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 11, en forma de solución en un disolvente apropiado.

14. Adyuvante según la reivindicación 13, que comprende del 1 al 50, preferentemente del 10 al 30% en peso de copolímero con respecto al peso total.

35

15. Uso del copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la fluidificación de suspensiones de partículas minerales, y/o para el mantenimiento de la capacidad de manejo de conglomerantes hidráulicos, y/o para reducir la sensibilidad de las composiciones hidráulicas a las arcillas, y/o para reducir la sensibilidad de los conglomerantes hidráulicos a los sulfatos alcalinos.

40

16. Composición de partículas minerales que comprende el copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 11.