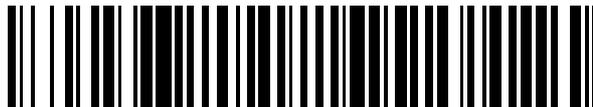


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 020**

51 Int. Cl.:

C08G 81/02 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C04B 26/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2007 PCT/IB2007/001219**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2007 WO07132322**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2007 E 07734529 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2024424**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de polímeros peine mediante secado y luego funcionalización de la cadena principal (met)acrílica, polímeros obtenidos y sus uso**

30 Prioridad:

12.05.2006 FR 0604212

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

01.08.2017

73 Titular/es:

**COATEX (100.0%)
35 rue Ampère
69730 Genay , FR**

72 Inventor/es:

**MORO, JEAN;
SUAU, JEAN-MARC y
KENSICHER, YVES**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 628 020 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

5 **Procedimiento de fabricación de polímeros peine mediante secado y luego funcionalización de la cadena principal (met)acrílica, polímeros obtenidos y sus uso.**

10 La presente invención concierne al ámbito técnico de los polímeros "peine", utilizados en formulaciones que contienen materias minerales u orgánicas, siendo dichas formulaciones o bien plásticos que contienen materias minerales u orgánicas, o bien formulaciones acuosas que contienen materias minerales u orgánicas, y que son entonces dispersiones y suspensiones acuosas de materias minerales u orgánicas, composiciones acuosas a base de aglutinantes hidráulicos y que contienen materias minerales u orgánicas, tales como los hormigones, morteros, escorias, lechadas, yesos, pero también pinturas, revestimientos, estucados para papel tapiz, formulaciones cosméticas y formulaciones detergentes.

15 El profesional, formulador de polímeros, designa con la expresión de polímeros "peine" los polímeros cuya estructura, similar a la de un peine, incluye una cadena principal sobre la cual están fijadas cadenas laterales que pueden ser de naturaleza y de longitud diferentes.

20 Desde hace muchos años, es bien conocido que los polímeros "peine", que disponen en particular de una cadena principal de naturaleza (met)acrílica sobre la cual están fijadas agrupaciones laterales polioxialquiladas, pueden aportar a las composiciones a base de aglutinantes hidráulicos y que contienen materias minerales u orgánicas en las cuales están incorporados, propiedades interesantes en términos de fluidez, de manejabilidad o incluso de reducción de su contenido en agua.

25 El profesional conoce actualmente 4 métodos de preparación de estos polímeros peine:

- 30 - la copolimerización, en presencia de disolventes orgánicos, del anhídrido maléico con otro monómero hidrófobo tal como en particular el estireno, seguido por el secado eventual del copolímero obtenido, y luego por su funcionalización mediante agrupaciones alcoxipolioxialquilenglicol o alcoxipolioxialquilenamina,
- la copolimerización en solución acuosa o en presencia de disolventes de un monómero (met)acrílico con un macromonómero del tipo poliéter (met)acrílico, siendo aportados en solución dicho monómero y dicho macromonómero,
- 35 - la copolimerización en solución acuosa o en presencia de disolventes de un monómero (met)acrílico con un macromonómero vinílico que dispone de cadenas colgantes oxialquiladas, siendo aportados en solución dicho monómero y dicho macromonómero,
- 40 - la esterificación o la amidificación de un homopolímero o de un copolímero del ácido (met)acrílico, siendo aportados en solución el homopolímero o el copolímero del ácido (met)acrílico, y luego mezclados, siendo secada luego dicha mezcla antes de que empiecen las reacciones de esterificación o de amidificación.

45 El primer y más antiguo de estos métodos consiste en realizar un copolímero del anhídrido maléico con otro monómero hidrófobo tal como en particular el estireno (pero también el di-isobutileno, el isobutileno o el metilviniléter), en el cual son injertadas cadenas laterales oxialquiladas. Dicho copolímero del anhídrido maléico con otro monómero hidrófobo es en un primer tiempo sintetizado en presencia de un disolvente orgánico tal como el tolueno o la metiletilcetona. El injerto del eslabón oxialquilado interviene luego sobre el copolímero anteriormente obtenido y está o bien en estado seco, o bien en estado de solución.

50 El documento WO 97/39037 describe dichos polímeros e indica que pueden ser utilizados en composiciones cementeras, en particular para mejorar su fluidez. El método de síntesis asociada a dichos polímeros presenta el inconveniente de utilizar disolventes orgánicos como se ha indicado anteriormente, cuya eliminación constituye una etapa costosa y cuya manipulación puede revelarse peligrosa para el formulador y para el medio ambiente.

55 La segunda vía de síntesis de polímeros peine que disponen de una cadena principal de naturaleza (met)acrílica sobre la cual están fijadas agrupaciones laterales polioxialquiladas, consiste en copolimerizar en medios disolvente o acuoso un monómero (met)acrílico y un macromonómero del tipo poliéter (met)acrílico, siendo inicialmente aportados en solución dicho monómero y dicho macromonómero.

60 Por ello, el documento US 2001 001797 describe un procedimiento de síntesis de polímeros peine utilizables en el ámbito cementero, mediante polimerización entre un monómero acrílico y un macromonómero que es preferentemente un (met)acrilato de oxietileno y/o de oxipropileno y/o de copolímeros de oxietileno y de oxipropileno en forma estadística o en forma de bloques, siendo aportados en forma de solución acuosa dicho monómero y dicho macromonómero. Dichos polímeros permiten mejorar 65 las propiedades de fluidez y de retirada de las composiciones cementeras en las cuales son utilizados.

5 Paralelamente, el documento FR 2 861 399 describe polímeros peine obtenidos en suspensión inversa, mediante reacción entre un monómero en fase acuosa que es el ácido acrílico y un macromonómero en fase disolvente que es preferentemente el metacrilato de metoxipolietilenglicol. El producto resultante es secado y obtenido en forma de bolas: éstas se utilizan en composiciones cementeras para mejorar la fluidez, a la vez que reducen su contenido en agua.

10 Cuando la síntesis anteriormente descrita de estos polímeros utiliza disolventes, el profesional se enfrenta de nuevo a los problemas de peligrosidad y de eliminación de dichos disolventes. Además, y de manera más general, el precio elevado del macromonómero de inicio del tipo polieter (met)acrílico constituye un elemento prohibitivo para reducir los costes de producción.

15 Una tercera vía de síntesis de polímeros peine que disponen de una cadena principal de naturaleza (met)acrílica sobre la cual están fijadas agrupaciones laterales polioxialquiladas, consiste en copolimerizar en medios disolvente o acuoso un macromonómero vinílico que dispone de cadenas colgantes oxialquiladas con un monómero (met)acrílico, siendo aportados en forma de solución dicho monómero y dicho macromonómero.

20 Asimismo, el documento US 2004 / 235687 muestra la preparación de aditivos para cementos, mediante copolimerización entre un monómero (met)acrílico y un macromonómero vinílico que dispone de agrupaciones polioxialquilenas, siendo aportados dicho monómero y dicho macromonómero o bien en solución acuosa, o bien en una solución que contiene disolventes orgánicos. El polímero obtenido es posteriormente secado y utilizado como agente dispersante en los aglutinantes hidráulicos como los cementos y los morteros.

25 Como ya se ha indicado, cuando la síntesis de estos polímeros utiliza disolventes, ésta no es una solución aceptable para el profesional. Independientemente de este argumento, esta solución tampoco es satisfactoria para el profesional, debido al precio del macromonómero vinílico de inicio.

30 Existe una cuarta vía de síntesis de polímeros peine que disponen en particular de una cadena principal de naturaleza (met)acrílica sobre la cual están fijadas agrupaciones laterales polioxialquiladas, que consiste en el procedimiento siguiente:

- 35
- a) mezclar una solución de un homopolímero o de un copolímero del ácido (met)acrílico, con un alcoxipolioxialquilenglicol o una alcoxipolioxialquilenamina en medio fundido,
 - b) eliminar el agua de la mezcla,
 - c) realizar entonces la esterificación del homopolímero o del copolímero del ácido (met)acrílico por el alcoxipolioxialquilenglicol, o su amidificación por la alcoxipolioxialquilenamina, eliminando el agua resultante de la reacción de esterificación.
- 40

La Solicitante indica que la expresión "producto en medio fundido" designa dicho producto presente a una temperatura superior a su temperatura de fusión.

45 Asimismo, el documento EP 1 016 638 describe agentes dispersantes para cemento que pueden ser obtenidos mediante esterificación de un polímero policarboxílico por agrupaciones polialquilenglicol. Este documento propone sin embargo un determinado número de ejemplos donde dichas reacciones de esterificación tienen lugar en un disolvente que es el tetrahidrofurano.

50 Sin embargo, existen documentos que muestran reacciones de esterificación de un ácido policarboxílico en el agua. Asimismo, el documento FR 2 776 285 describe un procedimiento de fabricación de un dispersante hidrosoluble para aglutinantes hidráulicos, mediante esterificación (catalizada por una base) de un homopolímero o de un copolímero del ácido (met)acrílico mediante un polieter que contiene un grupo hidroxilo libre. Los ejemplos de este documento indican claramente que los productos son introducidos en el reactor en forma líquida, en particular en dispersión o en solución acuosa. En una primera fase, el agua de solvatación del polímero es eliminada, y luego una vez que se haya producido la reacción de esterificación, el agua generada por dicha reacción es eliminada a medida que se desarrolla esta reacción de esterificación. El dispersante entonces obtenido mejora la manejabilidad y la homogeneidad de las composiciones cementeras en las cuales es utilizado.

60 En cuanto al documento US 2003/148915, este describe polímeros que son obtenidos mediante esterificación de un homopolímero o de un copolímero del ácido (met)acrílico por agrupaciones alquilpolialquilenglicol. Estos dos productos son introducidos en forma de soluciones acuosas en el reactor donde se produce la reacción de esterificación con eliminación del agua, habiéndose preparado previamente el homopolímero o el copolímero del ácido (met)acrílico mediante polimerización en solución, en emulsión o por precipitación.

65

En cuanto a la reacción de amidificación, el documento EP 1 577 327 describe agentes dispersantes o fluidificantes para cementos que son polímeros obtenidos mediante reacción en un primer tiempo entre el ácido (met)acrílico y un compuesto monohidroxilado, y luego por reacción con una amina primaria. El ácido metacrílico y el compuesto monohidroxilado son introducidos en forma de solución acuosa, y el agua es eliminada antes de la reacción de amidificación. Por último, el producto final es destilado, secado, y luego, puesto de nuevo en la solución acuosa.

Por consiguiente, los tres primeros métodos de síntesis de polímeros peine que disponen de una cadena principal de naturaleza (met)acrílica sobre la cual están fijadas agrupaciones laterales polioxialquiladas anteriormente descritas, es decir:

- la copolimerización en presencia de disolventes orgánicos del anhídrido maléico con otro monómero hidrófobo tal como en particular el estireno, seguida por el secado eventual del copolímero obtenido, y luego por su funcionalización mediante agrupaciones alcoxipolioxialquilenglicol o alcoxipolioxialquilenamina,
- la copolimerización en solución acuosa o en presencia de disolventes de un monómero (met)acrílico con un macromonómero del tipo polieter (met)acrílico, siendo aportados en solución dicho monómero y dicho macromonómero,
- la copolimerización en solución acuosa o en presencia de disolventes de un monómero (met)acrílico con un macromonómero vinílico que dispone de cadenas colgantes oxialquiladas, siendo aportados en solución dicho monómero y dicho macromonómero,

no satisfacen al profesional, porque utilizan disolventes orgánicos que son peligrosos para el formulador y para el medio ambiente y que son costosos eliminar, y/o porque estos métodos utilizan un macromonómero cuyo coste es elevado.

Asimismo, sólo quedan a disposición del profesional los métodos de preparación basados en la esterificación o la amidificación de un homopolímero o de un copolímero del ácido (met)acrílico, siendo mezclados los productos en solución acuosa, siendo luego eliminada el agua antes de que se inicie la reacción de esterificación o de amidificación, siendo luego eliminada el agua resultante de la reacción de esterificación o de amidificación durante la reacción.

Ahora bien, con el fin de mejorar la productividad, el profesional busca constantemente mejorar el rendimiento de sus síntesis, y en particular de las reacciones que conducen a los polímeros peine que desea fabricar. Dicha eficacia puede ser definida, por ejemplo, como el tiempo de reacción necesario para la obtención de dicho polímero peine con un tasa de transformación determinado, siendo medido este tasa de transformación por un índice de ácido según un método de titración de las funciones carboxílicas: las funciones carboxílicas dosificadas son las funciones que no han reaccionado.

Continuando sus investigaciones en esta dirección, la Solicitante ha puesto a punto un nuevo procedimiento de fabricación de polímeros peine que disponen de una cadena principal (met)acrílica y de agrupaciones laterales polioxialquiladas, caracterizado en que consiste en:

- a) realizar una solución que contiene al menos un homopolímero del ácido (met)acrílico y/o al menos un copolímero del ácido (met)acrílico con al menos otro monómero,
- b) secar la solución obtenida en la etapa a), con el fin de obtener un homopolímero del ácido (met)acrílico en estado seco y/o un copolímero del ácido (met)acrílico con al menos otro monómero en estado seco,
- c) mezclar el producto en estado seco obtenido según la etapa b) con al menos un alcoxipolioxialquilenglicol en estado fundido y/o al menos una alcoxipolioxialquilenamina en estado fundido y/o al menos un óxido de alquilen en estado líquido o gaseoso,
- d) funcionalizar posteriormente el homopolímero y/o el copolímero del ácido (met)acrílico mediante:

- esterificación con al menos un alcoxipolioxialquilenglicol,
- y/o amidificación con al menos una alcoxipolioxialquilenamina,
- o etoxilación con al menos un óxido de alquilen.

El estado líquido o gaseoso depende evidentemente de las condiciones de temperatura y de presión en las cuales se encuentra el óxido de alquilen considerado.

La Solicitante indica que el estado seco de un polímero, en el caso de la invención, está definido por una tasa de materia seca superior al 80 %, preferentemente superior al 85 %, muy preferentemente superior al 90 %, y extremadamente preferentemente superior al 95 %, tal como se ha medido por una báscula-desecadora comercializada por la sociedad METTLER-TOLEDO™ con el nombre de HR83, siendo realizada la medición mediante secado a 150°C hasta obtener una pérdida en masa inferior a 1 mg durante

30 segundos.

De manera muy sorprendente, dicho procedimiento permite mejorar sensiblemente la eficacia de la reacción de funcionalización (habiéndose definido anteriormente esta eficacia) con respecto a la técnica anterior y ello, en el caso de las reacciones de esterificación y de amidificación. Por ejemplo, el documento FR 2 776 285 de la técnica anterior, ya mencionado en la presente Solicitud, describe en su ejemplo n.º 1 la síntesis de un dispersante que es un polímero de tipo peine a base de ácido polimetacrílico y de metil éter de polietilenglicol, por un procedimiento donde las materias primas son aportadas en forma de solución y donde el agua es eliminada a medida de la reacción de esterificación, siendo igual el tiempo de reacción a 6 horas y ello, para obtener 40 % de esterificación de las funciones carboxílicas. Ahora bien, y de manera muy sorprendente como lo ilustrarán en particular los ejemplos de la presente Solicitud, la presente invención permite mejorar de manera destacable dicho rendimiento.

Esto significa que en el procedimiento según la invención que consiste en introducir el homopolímero o el copolímero del ácido (met)acrílico en forma seca en el medio fundido que contiene las agrupaciones que sirven para la funcionalización, y luego realizar dicha funcionalización, la eficacia de la reacción de esterificación o de amidificación es ampliamente mejorada. En otros términos, el tiempo de reacción necesario para la obtención del polímero peine que tiene un tasa de transformación determinado disminuye considerablemente con respecto a este tiempo medido para las reacciones de esterificación o de amidificación realizadas según la técnica anterior, es decir mediante la mezcla en el agua del homopolímero o del copolímero del ácido (met)acrílico con las agrupaciones que sirven para la funcionalización, eliminación del agua de este mezcla, y luego funcionalización.

Además, el procedimiento según la invención permite la etoxilación de un homopolímero y/o de un copolímero del ácido (met)acrílico, lo que es otra ventaja de la presente invención.

Asimismo, un primer objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de polímeros peine que disponen de una cadena principal (met)acrílica y de agrupaciones laterales polioxilalquiladas, caracterizado en que consiste en:

- a) realizar una solución que contiene al menos un homopolímero del ácido (met)acrílico y/o al menos un copolímero del ácido (met)acrílico con al menos otro monómero,
- b) secar la solución obtenida en la etapa a), con el fin de obtener un homopolímero del ácido (met)acrílico en estado seco y/o un copolímero del ácido (met)acrílico con al menos otro monómero en estado seco,
- c) mezclar el producto en estado seco obtenido según la etapa b) con al menos un alcoxipolioxilalquilenglicol en estado fundido y/o al menos una alcoxipolioxilalquilenamina en estado fundido y/o al menos un óxido de alquileo en estado líquido o gaseoso,
- d) funcionalizar entonces el homopolímero y/o el copolímero del ácido (met)acrílico por:
 - esterificación con al menos un alcoxipolioxilalquilenglicol,
 - y/o amidificación con al menos una alcoxipolioxilalquilenamina,
 - o etoxilación con al menos un óxido de alquileo.

El procedimiento según la invención también se caracteriza en que el alcoxipolioxilalquilenglicol es preferentemente un metoxi polioxilalquilenglicol, muy preferentemente un metoxi polioxi-etilenglicol.

El procedimiento según la invención también se caracteriza en que la alcoxipolioxilalquilenamina es preferentemente una metoxi polioxilalquilenamina, y muy preferentemente una metoxi polioxi-etilaminamina.

El procedimiento según la invención también se caracteriza en que el óxido de alquileo es preferentemente un óxido de etileno, o de propileno o sus mezclas.

El procedimiento según la invención también se caracteriza en que el homopolímero del ácido (met)acrílico y/o el copolímero del ácido (met)acrílico se obtienen mediante procedimientos de polimerización de radicales en solución, en emulsión directa, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia, o incluso mediante procedimientos de polimerización de radicales controlada y preferentemente por la polimerización controlada por nitróxidos (NMP) o por cobaltóximas, la polimerización de radicales por transferencia de átomo (ATRP), la polimerización de radicales controlada por derivados azufrados, elegidos entre carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o xantatos.

El procedimiento según la invención también se caracteriza en que el otro monómero del copolímero del ácido (met)acrílico es elegido entre:

- al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica que es preferentemente el ácido acrílico o metacrílico o sus mezclas,

- al menos un monómero de insaturación etilénica, elegido entre al menos un monómero de insaturación etilénica y función dicarboxílica y es preferentemente elegido entre el ácido crotonico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, y es preferentemente el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica y es preferentemente elegido entre el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido vinilsulfónico, o las sales del ácido alil éter sulfonato, el ácido estirensulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica y es preferentemente elegido entre el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica y es preferentemente el ácido vinilfosfónico, o incluso elegido entre la vinilcaprolactama o la vinilpirrolidona, o sus mezclas,
 - al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o los metacrilatos de alquiles, o sus mezclas,
- o las mezclas de estos monómeros.

El procedimiento según la invención también se caracteriza en que el secado del homopolímero y/o del copolímero del ácido (met)acrílico realizado según la etapa b) es realizado en un secador mediante atomización. Sin embargo, el profesional sabrá recurrir a todas las técnicas de secado que conozca con el fin de secar el homopolímero y/o el copolímero durante la etapa b).

El procedimiento según la invención también se caracteriza en que el secado del homopolímero y/o del copolímero del ácido (met)acrílico realizado según la etapa b), se realiza hasta obtener una tasa de materia seca superior al 80 %, preferentemente superior al 85%, muy preferentemente superior al 90%, y extremadamente preferentemente superior al 95% del peso de dicho homopolímero y/o de dicho copolímero, tal como se ha medido por una báscula-deseCADORA comercializada por la sociedad METTLER-TOLEDO™ con el nombre de HR83, siendo realizada la medición mediante secado a 150°C hasta obtener una pérdida en masa inferior a 1 mg durante 30 segundos.

El procedimiento según la invención también se caracteriza en que incluye una etapa eventual e), posterior a la etapa d), que consiste en poner en solución acuosa el producto obtenido al finalizar la etapa d), y luego eventualmente en neutralizar total o parcialmente dicho producto por uno o varios agentes de neutralización.

El procedimiento según la invención también se caracteriza en que los agentes de neutralización son elegidos entre los que disponen de una función neutralizante monovalente y son entonces preferentemente elegidos entre los cationes alcalinos, y muy preferentemente elegidos entre el sodio, el potasio, el litio, el amonio o son preferentemente elegidos entre las aminas primarias, secundarias, terciarias alifáticas y/o cíclicas, y muy preferentemente elegidos entre la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el aminometilpropanol, la morfolina, o son elegidos entre los agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante divalente y son preferentemente elegidos entre los cationes divalentes alcalinotérreos, y son muy preferentemente elegidos entre el magnesio, el calcio, el cinc, o son elegidos entre los agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante trivalente y consisten preferentemente en el aluminio, o son elegidos entre los agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante más elevada que la función trivalente, o son elegidos entre sus mezclas.

Un segundo objeto de la invención radica en los productos secos intermedios que son los homopolímeros del ácido (met)acrílico y/o los copolímeros del ácido (met)acrílico con al menos otro monómero, en forma seca, caracterizados en que son obtenidos por el desarrollo de las etapas a) y b) del procedimiento según la invención.

Estos productos secos también se caracterizan en que presentan una tasa de materia seca superior al 80 %, preferentemente superior al 85%, muy preferentemente superior al 90%, y extremadamente preferentemente superior al 95% de su peso, tal como se ha medido por una báscula-deseCADORA comercializada por la sociedad METTLER-TOLEDO™ con el nombre de HR83, siendo realizada la medición mediante secado a 150°C hasta obtener una pérdida en masa inferior a 1 mg durante 30 segundos.

Un tercer objeto de la invención radica en los polímeros peine, en estado seco, que disponen de una cadena principal (met)acrílica y de agrupaciones laterales polioxialquiladas, caracterizados en que son obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención (es decir evidentemente, por el procedimiento según la presente invención, pero sin realización de la etapa opcional e) de puesta en solución acuosa).

5 Estos polímeros peine, en estado seco, también se caracterizan en que presentan una tasa de materia seca superior al 80 %, preferentemente superior al 85%, muy preferentemente superior al 90%, y extremadamente preferentemente superior al 95% de su peso, tal como se ha medido por una báscula-desecadora comercializada por la sociedad METTLER-TOLEDO™ con el nombre de HR83, siendo realizada la medición mediante secado a 150°C hasta obtener una pérdida en masa inferior a 1 mg durante 30 segundos

10 Un cuarto objeto de la invención radica en los polímeros peine, en solución acuosa, que disponen de una cadena principal (met)acrílica y de agrupaciones laterales polioxialquiladas, caracterizados en que son obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención, en el cual se realiza la etapa e) de puesta en solución acuosa.

15 Otro objeto de la presente invención radica en las formulaciones que contienen materias minerales u orgánicas, caracterizadas en que contienen al menos un polímero peine obtenido por el procedimiento según la presente invención.

20 Estas formulaciones también se caracterizan en que las materias minerales son elegidas entre el carbonato de calcio natural o precipitado, las dolomías, el caolín, el talco, el yeso, la cal, el cemento, la magnesia, el dióxido de titanio, el blanco satén, el trióxido de aluminio o incluso el trihidróxido de aluminio, los sílices, la mica, el carbonato y el sulfato de bario, y la mezcla de estas materias entre ellas, como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio o el trióxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, o sus mezclas, y preferentemente en que ésta es un carbonato de calcio sintético o natural, siendo preferentemente elegido dicho carbonato de calcio natural entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas, o entre los óxidos minerales coloreados, y en que las materias orgánicas son elegidas entre el negro de carbono y los pigmentos orgánicos o sus mezclas.

30 Estas formulaciones también se caracterizan en que consisten en plásticos que contienen materias minerales u orgánicas.

35 Estas formulaciones también se caracterizan en que son formulaciones acuosas que contienen materias minerales u orgánicas, siendo elegidas dichas formulaciones entre dispersiones o suspensiones acuosas de materias minerales u orgánicas, que contienen eventualmente un agente de dispersión y/o un agente de ayuda a la molienda y/o un agente antisedimentación y/o un agente espesante, o composiciones acuosas a base de aglutinantes hidráulicos, y son preferentemente hormigones, morteros, escorias, lechadas, yesos, o revestimientos, estucados para papel tapiz, o pinturas, o formulaciones cosméticas o detergentes, o formulaciones textiles, o formulaciones cerámicas, o lodos de perforación.

40 Los siguientes ejemplos permitirán comprender mejor el contenido de la invención, pero sin limitar su alcance.

45 EJEMPLOS

Ejemplo 1

50 Este ejemplo tiene como objetivo ilustrar la fabricación de polímeros peine que disponen de una cadena principal (met)acrílica y de agrupaciones laterales polioxialquiladas, según el procedimiento según la invención.

55 De manera más precisa, este ejemplo ilustra la variante según la cual la etapa d) es una esterificación de la cadena principal por agrupaciones alcoxipolioxialquilenglicol.

Este ejemplo también ilustra los productos secos intermedios obtenidos por el procedimiento según la presente invención, así como los polímeros peine en estado seco obtenidos por el procedimiento según la presente invención.

60 Ensayo n° 1

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

65 En un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una agitación mecánica, con un calentamiento de tipo baño de aceite se pesan:

ES 2 628 020 T3

- 5
- 350 g de metoxi polietilenglicol de masa molecular igual a 5000 g/mol, comercializado por la sociedad CLARIANT™ con el nombre de Polyglykol™ M 5000, en forma fundida,
 - 0,44 g de ácido p-tolueno sulfónico,
 - 52,6 g de un homopolímero del ácido metacrílico en solución en el agua al 30 % másico, y comercializado por la sociedad COATEX™ con el nombre TP 941.

El índice de ácido de la mezcla es determinado mediante dosificación ácido-básica.

Es inicialmente igual a 27,3 mg KOH/g.

- 10 Este índice de ácido corresponde a la presencia de las agrupaciones carboxílicas; el grado de desarrollo de la reacción es proporcionado por la variación de este índice.

A continuación, se calienta la mezcla, agitando hasta los 180°C y se miden periódicamente los índices de ácido: se indican los resultados en la Tabla 1.

15

Tabla 1

Tiempo de calentamiento (horas)	Índice de ácido (mg KOH/g)	Moles de ácido consumidos	Tasa de transformación / alcohol (%)
1	24	0,02	28,6
2	22	0,03	42,8
4	19.8	0,0437	62,4
6	18	0,054	77,1
8	16.7	0,0618	88,3
11	16.6	0,062	88,6

20 Ensayo n° 2

Este ensayo ilustra la invención.

- 25 Se empieza, según la etapa a) del procedimiento según la invención, por tomar una solución de un homopolímero del ácido metacrílico en solución en el agua al 30 % másico, y comercializado por la sociedad COATEX™ con el nombre TP 941.

Posteriormente se seca esta solución, según el método siguiente, que corresponde a la etapa b) del procedimiento según la invención.

- 30 La solución del homopolímero del ácido metacrílico es introducida en una cámara de precalentamiento. Se calienta entonces dicha cámara de precalentamiento hasta una temperatura de 85°C.

El producto es entonces inyectado en la cámara de atomización de un secador-atomizador a través de una boquilla, bajo una presión de 60 bares.

35

Se inyecta también en la cámara de atomización aire caliente a 300°C, lo que provoca la evaporación flash del agua de la solución de polímero.

- 40 El rendimiento de este secado es superior al 99 %, es decir que la masa de polímero seco obtenido después del secado es al menos igual al 99 % de la masa de polímero contenido en la solución acuosa de inicio.

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

- 45 Esta operación de secado es extremadamente rápida, ya que sólo dura unos segundos.

Se recupera entonces el polímero en forma de un polvo seco.

- 50 Posteriormente, según la etapa c) del procedimiento de la invención, en un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se mezclan:

- 350 g de metoxi polietilenglicol de masa molecular igual a 5000 g/mol, comercializado por la sociedad CLARIANT™ con el nombre de Polyglykol™ M 5000, en forma fundida,

ES 2 628 020 T3

- 0,44 g de ácido p-tolueno sulfónico,
- 15,8 g del homopolímero del ácido metacrílico seco obtenido por el método de secado descrito anteriormente.

5 Según la etapa d) del procedimiento de la invención, se produce entonces la reacción de esterificación del homopolímero del ácido metacrílico por el metoxi polietilenglicol.

El índice de ácido de la mezcla es determinado mediante dosificación ácido-básica.

10 El índice de ácido de salida es de 28,2 mg KOH/g.

Este índice de ácido corresponde a la presencia de las agrupaciones carboxílicas; el grado de desarrollo de la reacción es proporcionado por la variación de este índice.

15 Posteriormente se calienta la mezcla agitando hasta los 180°C y se miden los índices de ácido periódicamente: se indican los resultados en la tabla 2.

Cuando se deja enfriar, se obtiene el polímero peine, según la invención, en estado seco.

20

Tabla 2

Tiempo de calentamiento (horas)	Índice de ácido (mg KOH/g)	Moles de ácido consumidos	Tasa de transformación / alcohol (%)
0,5	18,9	0,054	77,5
1	17,4	0,063	90
2	16,2	0,07	100

25 Estos resultados demuestran claramente que el procedimiento según la invención conduce de manera mucho más rápida que el procedimiento según la técnica anterior, al polímero peine buscado: en efecto, la tasa de transformación medida con respecto al alcohol es igual al 100% en el caso del ensayo n° 2 (invención) y ello después de solo 2 horas de reacción, mientras que sólo alcanza 42,8% en el caso del ensayo 1 (técnica anterior) al cabo de 2 horas, y 88,3% al cabo de 8 horas de reacción.

30

Ensayo n° 3

Este ensayo ilustra la invención.

35 Se empieza, según la etapa a) del procedimiento según la invención, por tomar una solución de un homopolímero del ácido metacrílico en solución en el agua al 30% másico, y comercializado por la sociedad COATEX™ con el nombre TP 941.

40 Posteriormente se seca esta solución, según el método siguiente, que corresponde a la etapa b) del procedimiento según la invención.

El polímero en solución descrito en el ensayo n° 2 es introducido en una estufa a 160°C durante 16 horas y la resina seca obtenida se presenta entonces en forma de un sólido pardo.

45 Posteriormente, según la etapa c) del procedimiento de la invención, en un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se mezclan:

- 350 g de metoxi polietilenglicol de masa molecular igual a 5000 g/mol, comercializado por la sociedad CLARIANT™ con el nombre de Polyglykol™ M 5000, en forma fundida,
- 0,44 g de ácido p-tolueno sulfónico,
- 14 g del homopolímero del ácido metacrílico obtenido por el método de secado descrito anteriormente.

50

El índice de ácido de la mezcla es determinado mediante dosificación ácido-básica.

55

El índice de ácido de inicio es de 28,2 mg KOH/g.

Este índice de ácido corresponde a la presencia de las agrupaciones carboxílicas; el grado de desarrollo de la reacción es proporcionado por la variación de este índice.

5 A continuación, se calienta la mezcla agitando hasta los 180°C y se miden los índices de ácido periódicamente: se indican los resultados en la tabla 3.

Cuando se deja enfriar, se obtiene el polímero peine, según la invención, en estado seco.

10

Tabla 3

Tiempo de calentamiento (horas)	Índice de ácido (mg KOH/g)	Moles de ácido consumidos	Tasa de transformación / alcohol (%)
3	15	0,007	100

15

Estos resultados demuestran claramente que el procedimiento según la invención conduce de forma mucho más rápida que en el caso del procedimiento según la técnica anterior, al polímero peine buscado: en efecto, la tasa de transformación medido con respecto al alcohol es igual al 100 % en el caso del ensayo n° 3 (invención) y ello después de solo 3 horas de reacción.

20

Ejemplo 2

Este ejemplo tiene como objetivo ilustrar el uso de polímeros peine fabricados según el procedimiento según la invención, en formulaciones que contienen materias minerales que son morteros.

25

Para ello, se realiza una formulación de mortero testigo pesando en el tazón de un mezclador planetario para mortero (Controlab) 518 g de cemento CEM I 42.5 R HES GAURAIN y 1350 g de arena normalizada EN 196-1.

30

A continuación, se mezclan estos dos compuestos agitando a 140 vueltas por minuto durante 30 segundos (T_0 a T_{30}).

Inmediatamente después de 30 segundos, se añaden 315 g de agua en 30 segundos, manteniendo la agitación a 140 vueltas por minuto (T_{30} a T_{60}).

35

Después de añadir agua, se mantiene la agitación a 140 vueltas por minuto durante 60 segundos (T_{60} a T_{120}).

A continuación, se detiene la agitación durante 30 segundos (T_{120} a T_{150}).

40

Después de este tiempo de reposo, se vuelve a poner en marcha la agitación a 285 vueltas por minuto durante 60 segundos (T_{150} a T_{210}).

45

Posteriormente, el mortero obtenido es transferido a un mini-cono de Abrahms con el fin de determinar el valor de retirada mínima. El valor de esta retirada mínima se determina cuando el mini-cono es levantado, provocando el asentamiento del mortero en forma de una torta circular. El valor medido es la media redondeada de 2 diámetros perpendiculares sobre la torta de mortero resultante. Se indica el resultado en la tabla 1 que agrupa los ensayos.

50

La fórmula del mortero testigo (ensayo n° 3) anteriormente es repetida incluyendo esta vez los 2 polímeros a probar (ensayos n° 4 y 5) que son mezclados al agua previamente, realizándose un ensayo para cada uno de los polímeros obtenidos según los ensayos n° 1 y 2.

55

Al provocar estos polímeros una disminución sensible de viscosidad, la cantidad de agua necesaria se reduce sensiblemente con el fin de obtener un diámetro de extensión parecido al del testigo. La composición de la formulación del mortero es entonces de 518 g de cemento CEM I 42.5 R+ HES GAURAIN, 1350 g de arena normalizada EN 196-1, 270 g de agua y 0,906 g del polímero a probar.

Se indican los resultados obtenidos así como los parámetros de los ensayos en la tabla 4.

60

Tabla 4

Compuestos de la formulación	Ensayo n° 3 (testigo sin polímero)	Ensayo n° 4 (polímero del arte anterior según el ensayo n° 1)	Ensayo n° 5 (polímero de la invención según el ensayo n° 2)
Cemento CEM I 42.5 R HES GAURAIN	518 g	518 g	518 g
Arena normalizada EN 196-1	1350 g	1350 g	1350 g
Agua	315 g	270 g	270 g
Materia seca del polímero a probar	--	38.1 %	42,1 %
Masa de polímero en el estado utilizada	0	2,38 g	2,15 g
Masa de polímero seco utilizada	0	0,906 g	0,906 g
Media de los 2 diámetros de extensión	33 cm	28,75 cm	28,5 cm

Los diámetros de extensión de los tres polímeros son casi idénticos, lo que demuestra que la eficacia del polímero según la invención no está afectada por su método de síntesis que corresponde al procedimiento objeto de la presente Solicitud.

Ejemplo 3

Este ejemplo tiene como objetivo ilustrar la fabricación de polímeros peine que disponen de una cadena principal a base de un copolímero (met)acrílico y de agrupaciones laterales polioxialquiladas, según el procedimiento según la invención. De manera más precisa, este ejemplo ilustra la variante según la cual la etapa d) es una esterificación de la cadena principal por agrupaciones alcoxiolioxialquilenglicol. Este ejemplo también ilustra los productos secos intermedios obtenidos por el procedimiento según la presente invención, así como los polímeros peine en estado seco obtenidos por el procedimiento según la presente invención.

Ensayo n° 6

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

En un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una agitación mecánica, con un calentamiento de tipo baño de aceite se pesan:

- 350 g del mismo metoxi polietilenglicol que el del ensayo n° 1, en forma fundida,
- 0,45 g de ácido p-tolueno sulfónico,
- 60 g de una solución acuosa al 25 % másico de un copolímero ácido acrílico / ácido metacrílico (10 / 90 en % en mol).

Posteriormente, se calienta la mezcla agitando hasta los 180°C, y según el método descrito en el ejemplo 1.

Ensayo n° 6 bis

Este ensayo ilustra la invención.

Se empieza, según la etapa a) del procedimiento según la invención, por tomar una solución de un copolímero ácido acrílico / ácido metacrílico (10 / 90 en % en mol).

Posteriormente se seca esta solución, según el método descrito en el ensayo n° 2, que corresponde a la etapa b) del procedimiento según la invención. Se recupera entonces el polímero en forma de polvo seco.

Posteriormente, según la etapa c) del procedimiento de la invención, en un reactor de vidrio de 1 litro

equipado con una agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se mezclan:

- 350 g del mismo metoxi polietilenglicol que el utilizado en el ensayo n° 2, en forma fundida,
- 0,45 g de ácido p-tolueno sulfónico,
- 15,0 g del copolímero del ácido acrílico y del ácido metacrílico obtenido por el método de secado descrito anteriormente.

Según la etapa d) del procedimiento de la invención, se produce entonces la reacción de esterificación del homopolímero del ácido metacrílico por el metoxi polietilenglicol.

Posteriormente, se calienta la mezcla agitando hasta los 180°C. Cuando se deja enfriar, se obtiene el polímero peine, según la invención, en estado seco.

Para los ensayos n° 6 y 6 bis, se determina en función del tiempo la tasa de transformación en % con respecto al alcohol (tabla 5).

Tabla 5

Ensayo n° 6		Ensayo n° 6 bis	
Tiempo de calentamiento (horas)	Tasa de transformación / alcohol (%)	Tiempo de calentamiento (horas)	Tasa de transformación / alcohol (%)
1	30,1	0	0
2	43,4	1	92,2
4	61,2	2	99,5
6	75,6	3	100
8	89,4	-	-

Estos resultados demuestran claramente que el procedimiento según la invención conduce de forma mucho más rápida que en el caso del procedimiento según la técnica anterior, al polímero peine buscado.

Ensayo n° 7

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

En un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una agitación mecánica, con un calentamiento de tipo baño de aceite se pesan:

- 350 g del mismo metoxi polietilenglicol que el del ensayo n° 1, en forma fundida,
- 0,42 g de ácido p-tolueno sulfónico,
- 80 g de una solución acuosa al 20 % másico de un copolímero estireno / ácido metacrílico (3 / 97 en % en mol).

Posteriormente, se calienta la mezcla agitando hasta los 180°C, y según el método descrito en el ejemplo 1.

Ensayo n° 7 bis

Este ensayo ilustra la invención.

Se empieza, según la etapa a) del procedimiento según la invención, por tomar una solución acuosa de un copolímero estireno / ácido metacrílico (3 / 97 en % en mol).

Posteriormente se seca esta solución, según el método descrito en el ensayo n° 2, que corresponde a la etapa b) del procedimiento según la invención. Se recupera entonces el polímero en forma de polvo seco.

Posteriormente, según la etapa c) del procedimiento de la invención, en un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se mezclan:

- 350 g del mismo metoxi polietilenglicol que el utilizado en el ensayo n° 2, en forma fundida,

- 0,42 g de ácido p-tolueno sulfónico,
- 20,0 g del copolímero del ácido acrílico y del ácido metacrílico obtenido por el método de secado descrito anteriormente.

5 Según la etapa d) del procedimiento de la invención, se produce entonces la reacción de esterificación del homopolímero del ácido metacrílico por el metoxi polietilenglicol.

Posteriormente, se calienta la mezcla agitando hasta los 180°C. Cuando se deja enfriar, se obtiene el polímero peine, según la invención, en estado seco.

10

Para los ensayos n° 7 y 7 bis, se determina en función del tiempo la tasa de transformación en % con respecto al alcohol (tabla 6).

15

Tabla 6

Ensayo n° 7		Ensayo n° 7 bis	
Tiempo de calentamiento (horas)	Tasa de transformación / alcohol (%)	Tiempo de calentamiento (horas)	Tasa de transformación / alcohol (%)
1	32,1	0	0
2	44,0	1	93,4
4	59,8	2	100
6	74,2	-	-
8	90,1	-	-

20

Estos resultados demuestran claramente que el procedimiento según la invención conduce de forma mucho más rápida que en el caso del procedimiento según la técnica anterior, al polímero peine buscado.

Ensayo n° 8

25

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

En un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una agitación mecánica, con un calentamiento de tipo baño de aceite se pesan:

30

- 350 g del mismo metoxi polietilenglicol que el del ensayo n° 1, en forma fundida,
- 0,44 g de ácido p-tolueno sulfónico,
- 80 g de una solución acuosa al 30 % másico de un copolímero ácido itacónico / ácido metacrílico (5 / 95 en % en mol).

35

Posteriormente, se calienta la mezcla agitando hasta los 180°C, y según el método descrito en el ejemplo 1.

Ensayo n° 8 bis

40

Este ensayo ilustra la invención.

Se empieza, según la etapa a) del procedimiento según la invención, por tomar una solución acuosa de un copolímero ácido itacónico / ácido metacrílico (5 / 95 en % en mol).

Posteriormente se seca esta solución, según el método descrito en el ensayo n° 2, que corresponde a la etapa b) del procedimiento según la invención. Se recupera entonces el polímero en forma de polvo seco.

45

Posteriormente, según la etapa c) del procedimiento de la invención, en un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una agitación mecánica y un calentamiento de tipo baño de aceite se mezclan:

50

- 350 g del mismo metoxi polietilenglicol que el utilizado en el ensayo n° 2, en forma fundida,
- 0,44 g de ácido p-tolueno sulfónico,
- 24,0 g del copolímero del ácido acrílico y del ácido metacrílico obtenido por el método de secado descrito anteriormente.

Según la etapa d) del procedimiento de la invención, se produce entonces la reacción de esterificación del homopolímero del ácido metacrílico por el metoxi polietilenglicol.

5 Posteriormente, se calienta la mezcla agitando hasta los 180°C. Cuando se deja enfriar, se obtiene el polímero peine, según la invención, en estado seco.

Para los ensayos n° 8 y 8 bis, se determina en función del tiempo la tasa de transformación en % con respecto al alcohol (tabla 7).

10

Tabla 7

Ensayo n° 8		Ensayo n° 8 bis	
Tiempo de calentamiento (horas)	Tasa de transformación / alcohol (%)	Tiempo de calentamiento (horas)	Tasa de transformación / alcohol (%)
1	31,7	0	0
2	45,6	1	92,8
4	62,3	2	100
6	77,9	-	-
8	94,3	-	-

15

Estos resultados demuestran claramente que el procedimiento según la invención conduce de forma mucho más rápida que en el caso del procedimiento según la técnica anterior, al polímero peine buscado.

Ejemplo 4

20

Este ejemplo tiene como objetivo ilustrar la fabricación de polímeros peine que disponen de una cadena principal a base de un copolímero (met)acrílico y de agrupaciones laterales polioxialquiladas, según el procedimiento según la invención. De manera más precisa, este ejemplo ilustra la variante según la cual la etapa d) es una esterificación o una amidificación. Este ejemplo ilustra tanto los productos secos intermedios obtenidos por el procedimiento según la presente invención, como los polímeros peine en estado seco obtenidos por el procedimiento según la presente invención y su utilización en la fabricación de morteros.

25

Ensayo n° 9

30

Este ensayo ilustra la técnica anterior. Corresponde a la síntesis, según el mismo método que el método descrito en el ensayo n° 1, de un polímero peine constituido por:

35

- 80 % en mol de ácido metacrílico,
- 20 % en mol de metoxi polietilenglicol de masa molecular igual a 750 g/mol.

Ensayo n° 9 bis

40

Este ensayo ilustra la invención. Corresponde a la síntesis, según el mismo método que el método descrito en el ensayo n° 2, de un polímero peine constituido por:

- 80 % en mol de ácido metacrílico,
- 20 % en mol de metoxi polietilenglicol de masa molecular igual a 750 g/mol.

45

Ensayo n° 10

Este ensayo ilustra la técnica anterior. Corresponde a la síntesis, según el mismo método que el método descrito en el ensayo n° 1, de un polímero peine constituido por:

ES 2 628 020 T3

- 85 % en mol de ácido metacrílico,
- 15 % en mol de metoxi polietilenglicol de masa molecular igual a 2,000 g/mol.

Ensayo n° 10 bis

5

Este ensayo ilustra la invención. Corresponde a la síntesis, según el mismo método que el método descrito en el ensayo n° 2, de un polímero peine constituido por:

- 10
- 85 % en mol de ácido metacrílico,
 - 15 % en mol de metoxi polietilenglicol de masa molecular igual a 2,000 g/mol.

Ensayo n° 11

15 Este ensayo ilustra la técnica anterior. Corresponde a la síntesis, según el mismo método que el método descrito en el ensayo n° 1, de un polímero peine constituido por:

- 85 % en mol de ácido metacrílico,
- 15 % en mol de metoxi polietilenglicol de masa molecular igual a 2,000 g/mol.

Ensayo n° 11 bis

20 Este ensayo ilustra la invención. Corresponde a la síntesis, según el mismo método que el método descrito en el ensayo n° 2, de un polímero peine constituido por:

- 25
- 85 % en mol de ácido metacrílico,
 - 15 % en mol de metoxi polietilenglicol de masa molecular igual a 2,000 g/mol.

Ensayo n° 12

30 Este ensayo ilustra la técnica anterior. Corresponde a la síntesis, según el mismo método que el método descrito en el ensayo n° 1, de un polímero peine constituido por:

- 85 % en mol de ácido metacrílico,
- 15 % en mol de metoxi polietilenglicol amina de masa molecular igual a 2,000 g/mol.

35

Ensayo n° 12 bis

40 Este ensayo ilustra la invención. Corresponde a la síntesis, según el mismo método que el método descrito en el ensayo n° 2, con la diferencia de que la etapa c) del procedimiento según la invención es una amidificación y no una esterificación, de un polímero peine constituido por:

- 80 % en mol de ácido metacrílico,
- 20 % en mol de metoxi polietilenglicol amina de masa molecular igual a 2,000 g/mol.

45 El conjunto de los polímeros correspondientes a los ensayos n° 10 a 12 y 10 bis a 12 bis fueron probados en formulaciones de mortero, según el mismo protocolo que el descrito en el ejemplo 2.

Los resultados correspondientes aparecen en la tabla 8.

50

Tabla 8

Compuestos de la formulación	10	10 bis	11	11 bis	12	12 bis
Cemento CEM I 42.5 R HES GAURAIN	518 g	518 g	518 g	518 g	518 g	518 g
Arena normalizada EN 196-1	1350 g	1350 g	1350 g	1350 g	1350 g	1350 g
Agua	220 g	220 g	220 g	220 g	220 g	220 g

ES 2 628 020 T3

Masa de polímero seco utilizada	0,906 g					
Media de los 2 diámetros de extensión	23,2 cm	23,1 cm	2,16 cm	26,3 cm	11,3 cm	11,4 cm

5 Los diámetros de extensión de los tres polímeros son casi idénticos, lo que demuestra que la eficacia del polímero según la invención no está afectada por su método de síntesis que corresponde al procedimiento objeto de la presente Solicitud.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de polímeros peine que disponen de una cadena principal (met)acrílica y de agrupaciones laterales polioxialquiladas, caracterizado en que consiste en:
- 10 a) realizar una solución que contiene al menos un homopolímero del ácido (met)acrílico y/o al menos un copolímero del ácido (met)acrílico con al menos otro monómero,
- b) secar la solución obtenida en la etapa a), con el fin de obtener un homopolímero del ácido (met)acrílico en estado seco y/o un copolímero del ácido (met)acrílico con al menos otro monómero en estado seco,
- 15 c) mezclar el producto en estado seco obtenido según la etapa b) con al menos un alcoxpolioxialquilenglicol en estado fundido y/o al menos una alcoxpolioxialquilenamina en estado fundido y/o al menos un óxido de alquileo en estado líquido o gaseoso,
- d) funcionalizar entonces el homopolímero y/o el copolímero del ácido (met)acrílico por:
- 20 - esterificación con al menos un alcoxpolioxialquilenglicol, que es preferentemente un metoxi polioxialquilenglicol, muy preferentemente un metoxi polioxietilenglicol,
- y/o amidificación con al menos una alcoxpolioxialquilenamina, que es preferentemente un metoxi polioxialquilenamina, muy preferentemente un metoxi polioxietilenamina,
- y/o etoxilación con al menos un óxido de alquileo, que es preferentemente un óxido de etileno, o de propileno, o sus mezclas.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el homopolímero del ácido (met)acrílico y/o el copolímero del ácido (met)acrílico se obtiene mediante procedimientos de polimerización de radicales en solución, en emulsión directa en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia, o también por procedimientos de polimerización de radicales controlada y preferentemente por la polimerización controlada por nitróxidos (NMP) o por cobaltoximas, la polimerización de radicales por transferencia de átomo (ATRP), la polimerización de radicales controlada por derivados azufrados, elegidos entre carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o de los xantatos.
- 30 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que el otro monómero del copolímero del ácido (met)acrílico es elegido entre:
- 35 - al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica que es preferentemente el ácido acrílico o metacrílico o sus mezclas,
- al menos un monómero de insaturación etilénica, elegido entre al menos un monómero de insaturación etilénica y función dicarboxílica y es preferentemente elegido entre el ácido crotonico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, y es preferentemente el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica y es preferentemente elegido entre el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido vinilsulfónico o el ácido estirensulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica y es preferentemente elegido entre el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica y es preferentemente el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,
- 40 - al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o los metacrilatos de alquiles, o sus mezclas,
- 45 o las mezclas de estos monómeros.
- 50
- 55 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el secado del homopolímero y/o del copolímero del ácido (met)acrílico realizado según la etapa b) se realiza en un secador mediante atomización.
- 60 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el secado del homopolímero y/o del copolímero del ácido (met)acrílico realizado según la etapa b), se realiza hasta obtener una tasa de materia seca superior al 80 %, preferentemente superior al 85%, muy preferentemente superior al 90%, y extremadamente preferentemente superior al 95% del peso de dicho homopolímero y/o de dicho copolímero, tal como se ha medido por una báscula-desecadora comercializada por la sociedad METTLER-TOLEDO™ con el nombre de HR83, siendo realizada la medición mediante secado a 150°C hasta obtener una pérdida en masa inferior a 1 mg durante 30 segundos.
- 65 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que incluye una etapa eventual e), posterior a la etapa d), que consiste en poner en solución acuosa el producto obtenido al finalizar la

etapa d), luego eventualmente a neutralizar total o parcialmente dicho producto por uno o varios agentes de neutralización, elegidos entre los que disponen de una función neutralizante monovalente y son preferentemente elegidos entre los cationes alcalinos, y muy preferentemente elegidos entre el sodio, el potasio, el litio, el amonio o son preferentemente elegidos entre las aminas primarias, secundarias, terciarias alifáticas y/o cíclicas, y muy preferentemente elegidos entre la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el aminometilpropanol, la morfolina, o son elegidos entre los agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante divalente y son preferentemente elegidos entre los cationes divalentes alcalinotérreos, y son muy preferentemente elegidos entre el magnesio, el calcio, el cinc, o son elegidos entre los agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante trivalente y consisten preferentemente en el aluminio, o son elegidos entre los agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante más elevada que la función trivalente, o son elegidos entre sus mezclas.

7. Productos secos intermedios que son los homopolímeros del ácido (met)acrílico y/o los copolímeros del ácido (met)acrílico con al menos otro monómero, en forma seca, caracterizados en que son obtenidos por el desarrollo de las etapas a) y b) del procedimiento según la reivindicación 5, y en que presentan una tasa de materia seca superior al 80%, preferentemente superior al 85%, muy preferentemente superior al 90%, y extremadamente preferentemente superior al 95% de su peso, tal como se ha medido por una báscula-desecadora comercializada por la sociedad METTLER-TOLEDO™ con el nombre de HR83, siendo realizada la medición mediante secado a 150°C hasta obtener una pérdida en masa inferior a 1 mg durante 30 segundos, y caracterizado en que cuando está presente, el otro monómero del copolímero del ácido (met)acrílico es elegido entre:

- al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica que es preferentemente el ácido acrílico o metacrílico o sus mezclas,
 - al menos un monómero de insaturación etilénica, elegido entre al menos un monómero de insaturación etilénica y función dicarboxílica y es preferentemente elegido entre el ácido crotonico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, y es preferentemente el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica y es preferentemente elegido entre el ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, el ácido vinilsulfónico o el ácido estirensulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica y es preferentemente elegido entre el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica y es preferentemente el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,
 - al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o los metacrilatos de alquiles, o sus mezclas,
- o las mezclas de estos monómeros.

8. Polímeros peine, en estado seco, que disponen de una cadena principal (met)acrílica y de agrupaciones laterales polioxialquiladas, caracterizados en que son obtenidos mediante el procedimiento según la reivindicación 5 y cuando está presente el otro monómero del copolímero del ácido (met)acrílico es elegido entre:

- al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica que es preferentemente el ácido acrílico o metacrílico o sus mezclas,
 - al menos un monómero de insaturación etilénica, elegido entre al menos un monómero de insaturación etilénica y función dicarboxílica y es preferentemente elegido entre el ácido crotonico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, y es preferentemente el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica y es preferentemente elegido entre el ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, el ácido vinilsulfónico o el ácido estirensulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica y es preferentemente elegido entre el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica y es preferentemente el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,
 - al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o los metacrilatos de alquiles, o sus mezclas,
- o las mezclas de estos monómeros.

y caracterizado en que presentan una tasa de materia seca superior al 80 %, preferentemente superior al 85%, muy preferentemente superior al 90%, y extremadamente preferentemente

superior al 95% de su peso, tal como se ha medido por una báscula-desecadora comercializada por la sociedad METTLER-TOLEDO™ con el nombre de HR83, siendo realizada la medición mediante secado a 150°C hasta obtener una pérdida en masa inferior a 1 mg durante 30 segundos.

- 5
9. Polímeros peine, en solución acuosa, que disponen de una cadena principal (met)acrílica y de agrupaciones laterales polioxilalquiladas, caracterizados en que son obtenidos mediante el procedimiento según la reivindicación 6.
- 10
10. Formulaciones que contienen materias minerales u orgánicas, caracterizadas en que contienen al menos un polímero peine según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 15
11. Formulaciones según la reivindicación 10, caracterizadas en que las materias minerales son elegidas entre el carbonato de calcio natural o precipitado, las dolomías, el caolín, el talco, el yeso, la cal, el cemento, la magnesia, el dióxido de titanio, el blanco satén, el trióxido de aluminio o incluso el trihidróxido de aluminio, los sílices, la mica, el carbonato y el sulfato de bario, y la mezcla de estas materias entre ellas, como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio o el trióxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, o sus mezclas, y preferentemente en que ésta es un carbonato de calcio sintético o natural, siendo preferentemente elegido dicho carbonato de calcio natural entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas, o entre los óxidos minerales coloreados, y en que las materias orgánicas son elegidas entre el negro de carbono y los pigmentos orgánicos o sus mezclas.
- 20
- 25
12. Formulaciones según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizadas en que son elegidas entre los plásticos que contienen materias minerales u orgánicas, dispersiones o suspensiones acuosas de materias minerales u orgánicas, que contienen eventualmente un agente de dispersión y/o un agente de ayuda a la molienda, composiciones acuosas a base de aglutinantes hidráulicos, y más preferentemente hormigones, morteros, escorias, lechadas, yesos, revestimientos, estucados para papel tapiz, pinturas, formulaciones cosméticas, formulaciones detergentes, formulaciones textiles, formulaciones cerámicas o también lodos de perforación.
- 30