

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 021**

51 Int. Cl.:

C08G 81/02 (2006.01)
C08F 230/02 (2006.01)
C08G 65/332 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C04B 24/32 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2015 PCT/EP2015/069688**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16030482**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2015 E 15756164 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3194473**

54 Título: **Copolímeros de bloque útiles como fluidificantes**

30 Prioridad:

28.08.2014 FR 1458083

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FERRARI, LUCIA y
LEISING, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 715 021 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 de bloque útiles como fluidificantes

5 **[0001]** La presente invención se refiere a polímeros, su procedimiento de preparación y sus usos, en particular como un agente dispersante de partículas minerales, como un agente fluidificante de suspensiones de partículas minerales, como un promotor de adhesión, como un agente anticorrosión, como un agente retardante de llama, como un agente estabilizador durante la molienda de partículas minerales, o como un agente antiincrustaciones. Los polímeros son particularmente útiles como agente fluidificante para composiciones que
10 comprenden un aglutinante hidráulico tal como cemento.

[0002] Los dispersantes o fluidificantes se añaden usualmente a las suspensiones acuosas de partículas minerales para reducir la viscosidad o para disminuir el contenido de agua de estas suspensiones. Las suspensiones relevantes son particularmente suspensiones de sales de calcio o sulfato de calcio, o suspensiones de óxidos
15 minerales, como dióxido de titanio u óxido de hierro. Solo después de haber sido fluidificadas, estas suspensiones se pueden usar para la preparación de diversos productos industriales, como pinturas, productos para revestir papel y formulaciones para cauchos y para resinas sintéticas.

[0003] Los fluidificantes, también denominados plastificantes o superplastificantes, usualmente se añaden a
20 los aglutinantes hidráulicos tales como cementos, emplastos, sulfatos de calcio o cal, para disminuir el contenido de agua de la pasta de aglutinante hidráulico. De hecho, la pasta de aglutinante hidráulico tiene, después del endurecimiento, una estructura más densa, que se traduce en una resistencia mecánica más elevada. En este ámbito, se puede mencionar el uso de copolímeros en peine del tipo policarboxilato como superplastificante, que ha hecho posible la preparación de hormigones líquidos, incluso con menos agua que la requerida para hidratar los
25 componentes del cemento. Estos superplastificantes son polímeros ramificados cuya cadena principal incluye grupos carboxílicos y cuyas cadenas laterales están compuestas por largas secuencias del tipo poliéter, en particular óxido de polietileno, como por ejemplo poli[ácido (met)acrílico - injertado - óxido de polietileno].

[0004] Se han desarrollado otros superplastificantes poliméricos para la fluidificación de morteros de
30 hormigón, como bisfosfonatos de poli(óxido de etileno) monocatenarios como se describe en la patente FR 2 696 736, y comercializados por CHRYSO con el nombre CHRYSO®Fluid Optima 100.

[0005] También se describen otros superplastificantes poliméricos que comprenden grupos laterales fosfonados en las solicitudes FR 2 892 420 y FR 2 974 090. Los polímeros que se describen en las mismas no son
35 copolímeros de bloque.

[0006] La solicitud FR 2 892 420 describe polímeros en peine cuyos grupos fosfónicos se fijan al esqueleto principal mediante rótulas amino-bisalquilenfosfónicas y se obtienen:

40 - por copolimerización por radicales de un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo fosfonato, un compuesto etilénicamente insaturado polioxialquilado, y opcionalmente un ácido carboxílico o un éster etilénicamente insaturado en presencia de un catalizador,
- por un procedimiento denominado de "postinjerto" que comprende el injerto de grupos laterales fosfonados y/o polioxialquilados en un polímero que comprende una cadena hidrocarburo y grupos carboxílicos.

45 **[0007]** La síntesis del compuesto etilénicamente insaturado que comprende un amino grupo amino-bis alquilenofosfónico se realiza por reacción de MOEDRITZER - IRANI que requiere el uso de formaldehído.

[0008] La solicitud FR 2 974 090 describe polímeros en peine cuyos grupos laterales comprenden grupos
50 gem-bisfosfonados, obtenidos:

- por copolimerización de radicales de un monómero que comprende un grupo gem-bisfosfonato, un monómero que comprende un grupo polioxialquilado y un monómero que lleva un grupo carboxílico en presencia de un catalizador,
- por un procedimiento denominado de "postinjerto" que comprende el injerto de grupos laterales gem-bisfosfonados
55 en un polímero que comprende una cadena hidrocarburo y grupos carboxílicos y polioxialquilados.

[0009] La preparación de polímeros a partir de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden una función fosfonato, en particular, un monómero que comprende una función fosfonato de vinilo de monómeros, a menudo es difícil. En particular, la preparación de polímeros a partir de ácido vinilfosfónico o vinilfosfonato de
60 dimetilo o dietilo es difícil, ya que estos monómeros tienen una baja capacidad de polimerización debido a la existencia de reacciones secundarias no deseadas en presencia de radicales. La síntesis de homopolímeros o copolímeros que comprenden monómeros que llevan funciones fosfonato se realiza generalmente por una vía radicalaria convencional, es decir por un mecanismo no controlado.

65 **[0010]** Entre las principales técnicas de polimerización radicalaria "viviente" o controlada, se pueden citar por

polimerización radicalaria por transferencia de átomos (ATRP), polimerización radicalaria controlada por radicales estables de tipo nitroxilo (NMP), polimerización por transferencia degenerativa de yodo (ITP) y polimerización por transferencia reversible por adición-fragmentación (RAFT).

5 **[0011]** Las solicitudes WO 2006/125892 y WO 2007/085623 describen un copolímero de bloque que comprende:

- al menos un bloque A obtenido por polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados (A_0) que no comprende monómeros con funciones fosfonato de vinilo, y

10 - al menos un bloque B obtenido por la polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados (B_0) que comprende al menos un monómero B_1 que lleva al menos una función fosfonato de vinilo.

Este copolímero de bloque está libre de grupos polioxilalquilados.

15 **[0012]** En la solicitud WO 2007/085623, este copolímero se obtiene por un procedimiento de polimerización por transferencia de yodo (ITP) que comprende las siguientes etapas:

(A) realizar una polimerización radicalaria que conduce a la obtención de un polímero funcionalizado en su extremo por un átomo de yodo útil como un agente de transferencia en una reacción de polimerización radicalaria controlada, estando dicha etapa realizada poniendo en contacto:

- moléculas monoméricas etilénicamente insaturadas,
- una fuente de radicales libres, y
- al menos un agente de transferencia yodado,

25

(b) realizar, después de la etapa (a), una etapa de polimerización radicalaria, o varias etapas sucesivas de polimerizaciones radicalarias, consistiendo cada una de dicha etapa o etapas en la realización de una polimerización radicalaria que conduce a la obtención de un copolímero de bloque funcionalizado en su extremo por un átomo de yodo útil como un agente de transferencia en una reacción de polimerización radicalaria, estando dicha etapa o

30 etapas realizadas poniendo en contacto dicho:

- moléculas monoméricas etilénicamente insaturadas en las que al menos una es diferente de las utilizadas en la etapa anterior,
- una fuente de radicales libres, y

35 - el polímero funcionalizado resultante de la etapa anterior;

entendiéndose que una de las etapas de polimerización (a) y (b) definidas anteriormente conduce a la formación del bloque B, y que otra etapa de las etapas de polimerización de las etapas (a) y (b) conduce a la formación del bloque A.

40

[0013] En la solicitud WO 2006/125892, este copolímero se obtiene por un procedimiento de polimerización radicalaria controlada del tipo RAFT que comprende las siguientes etapas:

(a) realizar una polimerización radicalaria controlada que conduce a la obtención de un polímero funcionalizado útil como un agente de control en una reacción de polimerización radicalaria controlada, estando dicha etapa realizada poniendo en contacto:

- moléculas monoméricas etilénicamente insaturadas,
- una fuente de radicales libres, y

50 - al menos un agente de control elegido particularmente de ditioésteres, tioéteres-tonas, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos como ditiocarbamatos de N,N-dialquilo, ditiocarbazatos y xantatos, preferiblemente O-etil-S-(i-metoxicarbonil)etil)xantato,

(b) realizar, después de la etapa (a), una etapa de polimerización radicalaria controlada, o varias etapas sucesivas de polimerizaciones radicalarias controladas, consistiendo cada una de dicha etapa o etapas en la realización de una polimerización radicalaria controlada que conduce a la obtención de un copolímero de bloque funcionalizado útil como un agente de control en una reacción de polimerización radicalaria controlada, estando dicha etapa o etapas realizadas poniendo en contacto dicho:

60 - moléculas monoméricas etilénicamente insaturadas diferentes de las utilizadas en la etapa anterior,
- una fuente de radicales libres, y
- el polímero funcionalizado resultante de la etapa anterior,

entendiéndose que una de las etapas de polimerización (a) y (b) definidas anteriormente conduce a la formación del bloque B, y que otra etapa de las etapas de polimerización de las etapas (a) y (b) conduce a la formación del bloque

65

A.

En los ejemplos, se preparó un copolímero dibloque poliácido acrílico - b - poliácido vinilfosfónico P(AA)-b-P(AVP).

5 **[0014]** Según un primer objeto, la invención se refiere a un copolímero de bloque (también llamado copolímero secuenciado) que comprende:

- al menos un bloque A que no comprende ningún grupo fosfonato, y que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileo), y

10 - al menos un bloque B obtenido por la polimerización de un monómero B1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, en el que un monómero B1 es un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato.

[0015] Preferiblemente, el copolímero de bloque según la invención es dibloque o tribloque. Los copolímeros
15 dibloque son particularmente preferidos. El polímero de bloque puede comprender un bloque constituido por un polímero en peine, que comprende una cadena principal y grupos colgantes. Generalmente, al menos uno de los bloques del copolímero de bloque no es un copolímero en peine.

[0016] Los bloques del copolímero de bloque se unen a través de un enlace covalente. Los bloques pueden
20 unirse entre sí con una unidad de unión que no corresponde a una unidad constitutiva de los bloques A o B.

[0017] El copolímero de bloque según la invención comprende al menos un bloque A que comprende al
menos un grupo poli(óxido de alquileo). El copolímero de bloque según la invención puede comprender varios bloques A de naturaleza idéntica o diferente.

25 **[0018]** Preferiblemente, en cada bloque A, cada grupo poli(óxido de alquileo) tiene independientemente la siguiente fórmula (I):



30 en la que:

- R₃ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo monovalente que incluye de 1 a 12 átomos de carbono y
opcionalmente uno o más heteroátomos,

35 - n representa un número entero de 2 a 500, preferiblemente de 3 a 200,

- cada R₄ representa independientemente un alquileo lineal o ramificado que comprende de 2 a 6 átomos de
carbono.

40 **[0019]** En el sentido de la presente solicitud:

- los heteroátomos preferidos son oxígeno o nitrógeno,
- fenilo es el arilo preferido,

45 - a menos que se indique lo contrario, los grupos alquilo y alqueno generalmente incluyen de 1 a 12 átomos de carbono, típicamente de 1 a 6 átomos de carbono, los grupos arilo generalmente comprenden de 6 a 10 átomos de carbono, los grupos alquilarilo o arilalquilo generalmente incluyen de 7 a 12 átomos de carbono. Los grupos alquilo y alqueno son grupos lineales o ramificados.

- por átomo de halógeno se entiende cloro, flúor, bromo o yodo. Preferiblemente, el halógeno es un átomo de cloro.

50 **[0020]** Dentro del alcance de la invención, las expresiones (met)acrílico, (met)acrilato, (met)acrilamida, significan respectivamente acrílicos y metacrílicos, acrilatos y metacrilatos, acrilamidas y metacrilamidas.

[0021] Preferiblemente, en la fórmula (I) anterior, R₃ representa un átomo de hidrógeno, un alquilo, un arilo,
un alquilarilo o un arilalquilo que incluye de 1 a 12 átomos de carbono, en la que los alquilos son lineales o ramificados. Típicamente, R₃ representa H o Me.

55 **[0022]** Preferiblemente, cada R₄ representa independientemente un grupo -CH₂-CH₂-, -CHCH₃-CH₂-, -CH₂-CHCH₃- o -CH₂-CH₂-CH₂-. Los grupos de poli(óxido de alquileo) son entonces poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o sus copolímeros. Los poli(óxido de etileno) y los copolímeros (óxido de etileno-co-óxido de propileno) son grupos poli(óxido de alquileo) particularmente preferidos. Típicamente, los poli(óxido de etileno) son poli(óxido de etileno) (POE) 350, 750, 1000, 2000, 3000 o 5000.

[0023] El bloque A del copolímero de bloque según la invención comprende grupos poli(óxido de alquileo),
en particular de la fórmula (I) anterior.

65 **[0024]** Según una primera alternativa, el bloque A típicamente comprende una cadena principal,

etilénicamente insaturados que comprende (o consiste en) un monómero A1 de fórmula (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IIId) o una mezcla de los mismos.

5 **[0028]** Preferiblemente, cada bloque A del copolímero de bloque se obtiene por la polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos el 60 % en peso, típicamente al menos el 80 % en peso, por ejemplo, al menos el 95 % en peso y hasta el 100 % en peso de monómeros A1 etilénicamente insaturados y que comprenden al menos un grupo poli(óxido de alquileo).

10 **[0029]** En una realización, cada bloque A se obtiene por la polimerización de una mezcla de monómeros A1 etilénicamente insaturados y que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileo), por ejemplo, por polimerización de un monómero de fórmula (IIIa), (IIIb), (IIIc) o (IIId) como se define anteriormente o de una mezcla de los mismos.

15 **[0030]** En otra realización, al menos un bloque A se obtiene por la polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

- al menos un monómero A1 etilénicamente insaturado y que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileo), en particular como se define anteriormente, y
- al menos otro monómero etilénicamente insaturado (libre de grupo poli(óxido de alquileo)).

20 Típicamente, al menos un bloque A se obtiene por la polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

- del 60 al 100 % en peso de un monómero A1 etilénicamente insaturado y que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileo), en particular como se define anteriormente, y
- del 0 al 40 % en peso de otro monómero etilénicamente insaturado (libre de grupo poli(óxido de alquileo)).

30 **[0031]** Este monómero o monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden ser independientemente:

- un monómero A2 libre de una función susceptible de unión al ión calcio o a los iones aniónicos presentes en la superficie de una partícula mineral, típicamente un monómero libre de grupo iónico, o
 - un monómero A3 que comprende:
- 35 - al menos una función susceptible de unión al ión calcio (típicamente un monómero que comprende un grupo aniónico, por ejemplo, una función carboxilato), y/o
- al menos una función susceptible de unión a los iones aniónicos presentes en la superficie de una partícula mineral (típicamente un monómero que comprende un grupo catiónico, por ejemplo, una función de amonio cuaternario).

40 **[0032]** El monómero A3 es típicamente el portador de un grupo iónico. Preferiblemente, cada bloque A del copolímero de bloque se obtiene por polimerización de una mezcla de monómeros que comprende menos del 10 % en peso de monómeros A3. Preferiblemente, cada bloque A del copolímero de bloque se obtiene por polimerización de una mezcla de monómeros que comprende menos del 10 % en peso de monómeros que comprenden un grupo iónico. En el sentido de la solicitud, un grupo se considera iónico si es iónico en una solución acuosa con un pH de

45 entre 8 y 13. Por ejemplo, una función de ácido carboxílico forma una función carboxilato a estos pH y se considera como iónica. Entre los grupos iónicos, se pueden mencionar los grupos ácido carboxílico, carboxilato, amonio cuaternario, ácido sulfónico, sulfonato o ácido borónico.

50 **[0033]** Entre los monómeros A2 libres de una función susceptible de unión al ión calcio o a los iones aniónicos presentes en la superficie de una partícula mineral, se pueden mencionar:

- ésteres monoalquílicos de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados y ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados (tales como ésteres monoalquílicos de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico), preferiblemente obtenidos por esterificación con alcoholes C3-C10,
- 55 como (met)acrilato de hidroxipropilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, o
- amidas como acrilamida o metacrilamida, o
- monómeros etilénicos que comprenden un grupo ureido tal como metacrilamida de etileno-urea-etilo, o metacrilato de etileno-urea-etilo, o
- 60 - amidas cíclicas de vinilamina, tales como N-vinilpirrolidona y vinilcaprolactama, o
- nitrilos vinílicos que contienen de 3 a 12 átomos de carbono, y particularmente acrilonitrilo o metacrilonitrilo, o
- ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, como acetato de vinilo (VAc), versatato de vinilo, o propionato de vinilo, o
- haluros de vinilo o vinilideno, por ejemplo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno, o
- 65 - monómeros estirénicos derivados tales como estireno, alfametilestireno, parametilestireno o paratertiobutilestireno,

o

- (met)acrilatos de aminoalquilo, (met)acrilamidas de aminoalquilo en las que la función amina es primaria, secundaria o terciaria, tal como (met)acrilato de dimetilamino etilo, (met)acrilato de dimetil amino propilo, (met)acrilato de ditertiobutil aminoetilo, (met)acrilamida de dimetil amino metilo, (met)acrilamida de dimetil amino propilo, etilenimina, vinilamina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina.

[0034] Preferiblemente, los monómeros A2 se seleccionan de entre (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, acrilamida (Am) o metacrilamida, N-vinilpirrolidona, estireno, acetato de vinilo (VAc), cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinileno o sus mezclas.

10

[0035] Entre los monómeros A3 que comprenden al menos una función susceptible de unión al ión calcio, y/o al menos una función susceptible de unión a los iones aniónicos presentes en la superficie de una partícula mineral, se pueden mencionar:

15 - ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico,

- monómeros etilénicos que incluyen un grupo ácido sulfónico o una de sus sales alcalinas o de amonio, como, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido vinilbenceno sulfónico, ácido alfa-acrilamido-metilpropanosulfónico, o 2-sulfoetilenometacrilato, o

20 - monómeros que tienen una función de ácido borónico, tal como ácido p-vinilfenil borónico, o

- monómeros catiónicos seleccionados de aminoalquil (met)acrilatos de aminoalquilo, (met)acrilamidas de aminoalquilo en las que la función amina es cuaternaria, sales de amonio del dialildialquilo (así como en forma de sales, estando las sales seleccionadas preferiblemente de modo que el contraión sea un haluro, como, por ejemplo, un cloruro, o un sulfato, un hidrosulfato, un alquilsulfato (por ejemplo, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono),

25 un fosfato, un citrato, un formato, un acetato), tal como cloruro de (met)acrilato de trimetilamonio etilo, metil sulfato de acrilato de trimetilamonio etilo, cloruro de (met)acrilato de bencil dimetilamonio etilo, cloruro de acrilato de 4-benzoilbencil dimetil amonio etilo, cloruro de (met)acrilamida de trimetil amonio etilo, cloruro de trimetil amonio de vinilbencilo; cloruro de amonio de dialildimetilo, o sus sales, o

30 - ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes C1-C2, tales como, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo. Estos ésteres se hidrolizan muy fácilmente en una función carboxilato en un medio acuoso básico.

[0036] En esta primera alternativa, el bloque A del copolímero de bloque según la invención generalmente tiene un peso molecular promedio comprendido entre 350 y 50000 g/mol (Pm), preferiblemente entre 10000 y 20000 g/mol (Pm) como se determina por SEC ("cromatografía de exclusión por tamaño", cromatografía líquida por exclusión molecular) en equivalente de poli(óxido de etileno) estándar.

35

[0037] Cada bloque A según esta primera alternativa puede ser independientemente un homopolímero (obteniéndose el bloque A entonces mediante la polimerización de un monómero A1 etilénicamente insaturado y que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileo)), un copolímero estadístico, un copolímero alternativo, o un copolímero de gradiente de composición.

40

[0038] Según una segunda alternativa, el bloque A del copolímero de bloque según la invención consiste en un poli(óxido de alquileo), en particular un poli(óxido de alquileo) de fórmula (I) como se define anteriormente.

45

[0039] En esta segunda alternativa, el bloque A del copolímero de bloque según la invención generalmente tiene un peso molecular promedio de entre 100 y 50000 (Pm), preferiblemente entre 100 y 20000 (Pm).

[0040] Cuando el copolímero de bloque según la invención comprende varios bloques A, cada bloque A puede ser independientemente según la primera o la segunda alternativa descrita anteriormente.

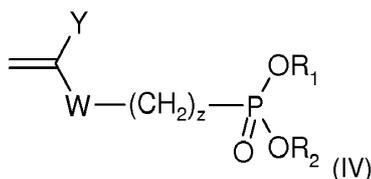
50

[0041] El bloque A del copolímero no comprende un grupo fosfonato, mientras que se comprende el bloque B. El bloque A y el bloque B del copolímero según la invención son, por lo tanto, de diferente naturaleza.

55 **[0042]** El copolímero de bloque según la invención comprende al menos un bloque B obtenido por la polimerización de un monómero B1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, en el que B1 es un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato.

60 **[0043]** El bloque B del copolímero de bloque puede estar libre del grupo poli(óxido de alquileo).

[0044] El monómero B1 tiene la siguiente fórmula (IV):



en la que:

5 - Y representa:

- un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,
 - un grupo $-W-(CH_2)_z-P(=O)(OR_1)(OR_2)$, o
 - un grupo $(CH_2)_x-R_{25}$, en el que x representa un número entero entre 0 y 4, y R_{25} representa un átomo de hidrógeno,
- 10 un fenilo o un grupo $-CN$ o $-CO_2R_9$,

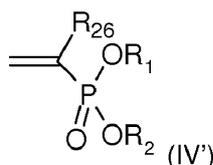
- z representa un número entero entre 0 y 4,

- W representa un enlace sencillo o un grupo $-COO-$ o $-CONH-$, entendiéndose que cuando z representa 0, W representa un enlace sencillo,

- 15 - R_1 , R_2 y R_9 representan independientemente H, un fenilo o un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos.

[0045] Preferiblemente, en la fórmula (IV), W representa un enlace sencillo y z representa 0. El monómero B1 es entonces un monómero que lleva al menos una función de fosfonato de vinilo. Los monómeros B1 que llevan al menos una función fosfonato de vinilo de fórmula (IV') siguiente:

20



en la que:

25

- R_{26} representa un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, $P(=O)(OR_1)(OR_2)$, un átomo de hidrógeno, un fenilo o un grupo $-CN$ o $-CO_2R_9$, y
- R_1 , R_2 y R_9 son como se definen anteriormente,

30 son particularmente preferidos.

[0046] Entre los monómeros B1 que llevan al menos una función fosfonato de vinilo útil en la presente invención, se pueden mencionar en particular ácido vinilfosfónico, éster dimetílico del ácido vinilfosfónico, éster bis(2-cloroetilico) del ácido vinilfosfónico, ácido vinilideno difosfónico, tetraisopropil éster del ácido vinilideno difosfónico o ácido alfa-estireno fosfónico, o mezclas de los mismos.

35

[0047] El monómero B1 preferido según la invención es el ácido vinilfosfónico.

[0048] Los monómeros B1 etilénicamente insaturados que comprenden una función de ácido mono- o difosfónico se pueden usar en forma de ácido libre, o en forma de sus sales. Pueden neutralizarse, parcial o totalmente, opcionalmente con un aminoalcohol o con una amina, por ejemplo, dicitohexilamina.

40

[0049] El bloque B se puede obtener, por ejemplo, mediante la polimerización de uno o más monómeros de fórmula (IV).

45

[0050] El bloque B se puede obtener por la polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

- al menos un monómero B1 etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato, como se define anteriormente, y
 - al menos otro monómero etilénicamente insaturado (preferiblemente libre de grupo poli(óxido de alquileo)).
- 50

[0051] Generalmente, cada bloque B del copolímero de bloque se obtiene mediante la polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende del 5 al 100 % en peso de al menos un monómero B1 etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato.

55

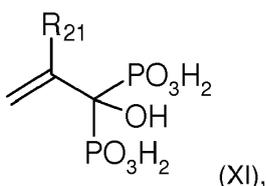
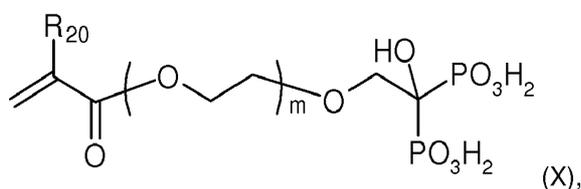
[0052] Preferiblemente, cada bloque B del copolímero de bloque se obtiene mediante la polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos el 30 % en peso, particularmente al menos el 40 % en peso, por ejemplo, al menos 50 % en peso, típicamente al menos el 75 % en peso, por ejemplo, al menos el 90 % en peso y hasta el 100 % en peso del monómero B1 etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato.

[0053] Este monómero o monómeros etilénicamente insaturado adicionales pueden ser un monómero B2 hidrófilo o iónico o un monómero B3 no iónico.

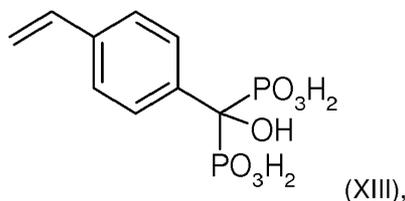
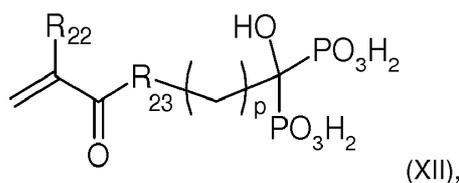
[0054] Preferiblemente, cada bloque B del copolímero de bloque se obtiene por polimerización de una mezcla de monómeros que comprende menos del 10 % en peso del monómero B3 no iónico. Cada bloque B se puede obtener por polimerización de una mezcla de monómeros sin el monómero no iónico B3.

[0055] Entre los monómeros B2 hidrófilos o iónicos, se pueden mencionar:

- Ácidos mono y dicarboxílicos etilénicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico y sus derivados, tales como ésteres monoalquílicos, preferiblemente con alcoholes C1-C4, y amidas como acrilamida, metacrilamida y anhídridos tales como anhídrido maleico, o
- nitrilos de vinilo que contienen 3 átomos de carbono, particularmente acrilonitrilo;
- monómeros etilénicos que comprenden un grupo ureido tal como metacrilamida de etileno-urea-etilo, o metacrilato de etileno-urea-etilo, o
- monómeros etilénicos que incluyen un grupo ácido sulfónico o una de sus sales alcalinas o de amonio, como, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido vinilbenceno sulfónico, ácido alfa-acrilamido-metilpropanosulfónico, o 2-sulfoetileno-metacrilato, o
- monómeros que tienen una función de ácido borónico, tal como ácido p-vinilfenil borónico, o
- monómeros catiónicos seleccionados de (met)acrilatos de aminoalquilo, (met)acrilamidas de aminoalquilo; monómeros que comprenden al menos una función amina secundaria, terciaria o cuaternaria, o un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno; sales de amonio de dialildialquilo; tomándose estos monómeros en solitario o en mezclas, así como en forma de sales, siendo las sales elegidas preferiblemente de modo que el contraión sea un haluro tal como, por ejemplo, un cloruro, o un sulfato, un hidrosulfato, un alquilsulfato (por ejemplo, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono), un fosfato, un citrato, un formiato, un acetato, tal como (met)acrilato de dimetil aminoetilo, (met)acrilato de dimetil amino propilo, (met)acrilato de ditertiobutil aminoetilo, (met)acrilato de dimetil amino metilo, (met)acrilamida de dimetilamino propilo; etilenimina, vinilamina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina; cloruro de (met)acrilato de trimetilamonio etilo, metil sulfato de acrilato de trimetilamonio etilo, cloruro de (met)acrilato de bencil dimetilamonio etilo, cloruro de acrilato de 4-benzoilbencil dimetil amonio etilo, cloruro de (met)acrilamida de trimetil amonio etilo, cloruro de trimetil amonio de vinilbencilo; cloruro de amonio de dialildimetilo en solitario o sus sales correspondientes, o
- amidas cíclicas de vinilamina, tales como N-vinilpirrolidona y vinilcaprolactama, o
- monómeros de vinilo que llevan grupos éster cuya hidrólisis conduce a funciones alcohólicas, como acetato de vinilo, por ejemplo, o
- más generalmente, monómeros que pueden hacerse hidrófilos por modificación química de un bloque hidrófobo, por ejemplo, por hidrólisis de un acrilato de alquilo en ácido acrílico, o
- un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función fosfónica o fosfonato, por ejemplo, una función aminometileno bisfosfónica o gem-bisfosfónica. Por ejemplo, se pueden mencionar los siguientes monómeros de las fórmulas (X), (XI), (XII) y (XIII):



50

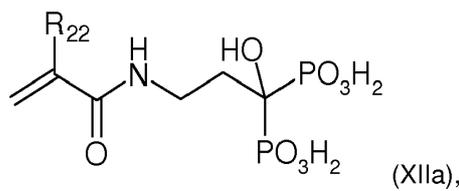


5 en las que:

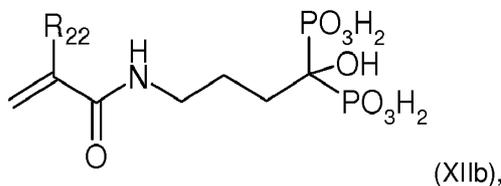
- R₂₀, R₂₁ y R₂₂ representan H o Me,
- R₂₃ representa O o NH,
- m y p representan un número entero de 1 a 100

10

o sus sales. Como ejemplo de monómero de fórmula (XII), se pueden mencionar los monómeros resultantes de la reacción entre ácido (met)acrílico y ácido pamidrónico o ácido alendrónico de las siguientes fórmulas (XIIa) y (XIIb):



15



en las que R₂₂ es como se define anteriormente.

20 **[0056]** Preferiblemente, los monómeros hidrófilos o iónicos B2 se eligen de ácido acrílico (AA), ácido metacrílico, acrilamida (Am), N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo, un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función aminometileno bisfosfónica o gem-bisfosfónica, en particular los definidos anteriormente, un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función sulfónica o sulfonato, tal como ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS), sulfonato de estireno (SS) o ácido vinil sulfónico (AVS), o mezclas de los mismos.

25

[0057] Incluso más preferiblemente, los monómeros hidrófilos o iónicos B2 se eligen de ácido acrílico (AA), ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS) y sulfonato de estireno (SS) o ácido vinil sulfónico (AVS) y un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función aminometileno bisfosfónica o gem-bisfosfónica, en particular las definidas anteriormente.

30

[0058] Entre los monómeros no iónicos B3, se pueden mencionar:

- monómeros estirénicos derivados tales como estireno, alfametilestireno, parametilestireno o paratertiobutilestireno,

35 - ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes C3-C12, o preferiblemente C1-C8, opcionalmente fluorados, tales como, por ejemplo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo,

- nitrilos de vinilo que contienen de 4 a 12 átomos de carbono, y en particular metacrilonitrilo,

- ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, como acetato de vinilo (VAc), versatato de vinilo, o propionato de vinilo, y

40 - haluros de vinilo o vinilideno, por ejemplo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno.

[0059] Preferiblemente, los monómeros B3 no iónicos del bloque B son ésteres de ácido acrílico con alcoholes C1-C8 lineales o ramificados, y en particular alcoholes C1 - C 4, tales como, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo (ABu) o acrilato de 2-etilhexilo (A2EH), acrilatos fluorados o derivados estirénicos como el estireno, o acetato de vinilo (VAc), o cloruro de vinilo, o cloruro de vinilideno, o fluoruro de vinilideno.

[0060] Preferiblemente, el monómero o monómeros adicionales etilénicamente insaturados son monómeros B2 hidrófilos o iónicos y comprenden al menos un grupo COOH y/o una función fosfónica o fosfonato y/o una función sulfónica. Estos grupos tienen, de hecho, una buena afinidad por los aglutinantes hidráulicos, y su presencia mejora la eficacia del copolímero de bloques según la invención como un fluidizador para los aglutinantes hidráulicos. Por ejemplo, los otros monómeros pueden ser ácido acrílico, ácido metacrílico, un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función sulfónica o sulfonato (tal como ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS), sulfonato de estireno (SS) o ácido vinil sulfónico (AVS)), o un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función aminometileno bisfosfónica o gem-bisfosfónica (especialmente los monómeros de las fórmulas (X), (XI), (XII) y (XIII) definidos anteriormente).

[0061] Según una realización preferida de la invención, el bloque B se obtiene por la polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

- 20 - al menos un monómero B1 etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato, particularmente como se define anteriormente,
- al menos un monómero B2 seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función aminometileno bisfosfónica o gem-bifosfónica (particularmente los monómeros de las fórmulas (X), (XI), (XII) y (XIII) definidos anteriormente) o un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función sulfónica o sulfonato (tal como ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS), sulfonato de estireno (SS) o ácido vinil sulfónico (AVS)).

Por ejemplo, el bloque B se obtiene por la polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:

- 30 - del 30 % al 100 % en peso, preferiblemente del 50 % al 100 % en peso, de monómero B1 etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo funcional fosfonato, particularmente como se define anteriormente,
- del 0 % al 70 % en peso, preferiblemente del 0 % al 50 % en peso de monómero B2 seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función aminometileno bisfosfónica o gem-bisfosfónica (particularmente los monómeros de las fórmulas (X), (XI), (XII) y (XIII) definidos anteriormente) o un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función sulfónica o sulfonato (tal como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), sulfonato de estireno (SS) o ácido vinil sulfónico (AVS)).

Cada bloque B puede ser independientemente un homopolímero (obteniéndose el bloque B después mediante la polimerización de un monómero B1 etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato), un copolímero estadístico, un copolímero alternativo o un copolímero de gradiente de composición.

[0062] El polímero del bloque B según la invención generalmente tiene un grado de polimerización de 2 a 50, típicamente de 3 a 15, preferiblemente de 3 a 10, por ejemplo 4 o 5 o 12. Los grados de polimerización de 3 a 10, por ejemplo, 4 o 5 son particularmente preferidos porque los copolímeros de bloque obtenidos son agentes dispersantes y fluidizantes particularmente eficaces.

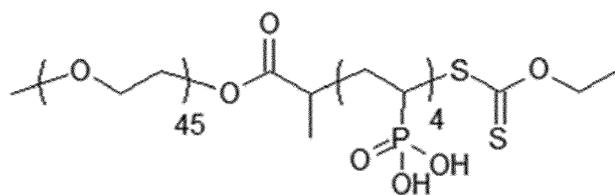
[0063] El bloque B del copolímero de bloque según la invención generalmente tiene un peso molecular promedio de entre 350 y 50000 g/mol (Pm), preferiblemente entre 500 y 20000 g/mol (Pm).

[0064] En general, los copolímeros de bloque según la invención tienen un peso molecular promedio en peso de 450 a 100000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 40000 g/mol (Pm).

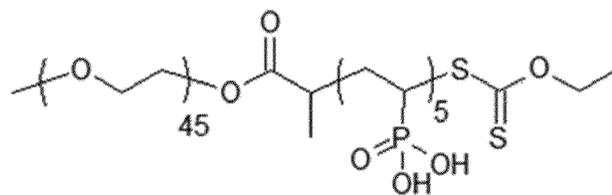
[0065] La relación en masa entre los bloques A y B es tal que $B/(A+B)$ es preferiblemente de 0,1 a 5, e incluso más preferiblemente de 0,1 a 1.

[0066] Según la invención, la relación en masa de los bloques A y B varía típicamente entre 1/99 y 99/1.

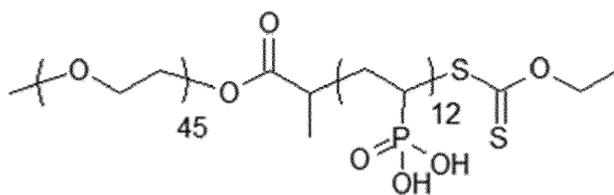
[0067] En una realización, el copolímero de bloque tiene una de las siguientes fórmulas (SM02), (HD2) o (HD3):



(SM02),



(HD2),



(HD3).

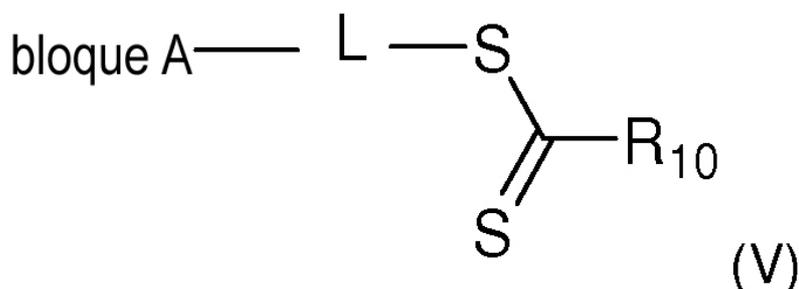
5

[0068] Los copolímeros de bloque según la invención también pueden ser los copolímeros de bloque obtenidos después de la hidrólisis de la función terminal de los polímeros de bloque descritos anteriormente (SM02, HD2, HD3), en particular los copolímeros de bloque obtenidos después de la oxidación con H₂O₂, estando entonces la función, después, por ejemplo, oxidada en un grupo sulfona (SO₂R₁₀) o sulfónico (SO₃⁻ o SO₃H).

[0069] Según un segundo objeto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar el copolímero de bloque descrito anteriormente.

15 **[0070]** Según una primera alternativa, el procedimiento según la invención comprende las etapas de:

b) proporcionar un compuesto de la siguiente fórmula (V):



20

en la que:

- el bloque A es como se define anteriormente,
 - L está ausente o es un grupo de enlace que conecta covalentemente el bloque A y el grupo -S-(CS)R₁₀,

25 - R₁₀ representa un alquilo, un arilalquilo, un arilo, un alquilarilo, un grupo OR₁₁, NR₁₂R₁₃ o SR₁₄,

- R₁₁, R₁₂, R₁₃ y R₁₄ representan independientemente un alquilo o alquenoilo, un arilalquilo, un arilo, un alquilarilo, entendiéndose que R₁₂ y R₁₃ pueden unirse entre sí para formar un ciclo con un átomo de nitrógeno al que están unidos,

c) polimerización radicalaria controlada, o varias polimerizaciones radicalarias controladas sucesivas, que comprenden poner en contacto:

- el compuesto de fórmula (V),

- un monómero B1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, en el que un monómero B1 es un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato, y

35 - una fuente de radicales libres (también llamada iniciador).

[0071] Los grupos R₁₀ preferidos son alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo o SR14.

[0072] R₁₂ y R₁₃ pueden unirse entre sí para formar un anillo con el átomo de nitrógeno al que están unidos. Por ejemplo, el grupo NR₁₂R₁₃ puede representar un radical pirrolilo.

5

[0073] La etapa b) del procedimiento según la invención consiste en proporcionar un compuesto de fórmula (V).

[0074] El procedimiento puede comprender, antes de la etapa b), una etapa a) para preparar el compuesto de fórmula (V).

[0075] Cuando el bloque A se obtiene por la polimerización de un monómero A1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero A1, en el que un monómero A1 es un monómero etilénicamente insaturado y comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileno) (por ejemplo, un monómero A1 de fórmula (II) o (III), estando el compuesto de fórmula (V) preparado:

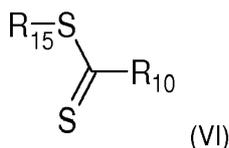
por un procedimiento que comprende una polimerización radicalaria controlada realizada poniendo en contacto:

un monómero A1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero A1, en el que un monómero A1 es un monómero etilénicamente insaturado y comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileno)

una fuente de radicales libres,

un agente de control de la siguiente fórmula (VI):

20



25

en la que R₁₀ es como se define anteriormente y R₁₅ es arilalquilo, arilo, alquilarilo o alquilo opcionalmente sustituido por CN o COOR₁₆, en la que R₁₆ representa alquilo,

30 por un procedimiento que comprende las etapas de:

a1) proporcionar un polímero cuya cadena principal comprende en su extremo un grupo terminal funcional y obtenido por la polimerización de un monómero A1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero A1, en el que un monómero A1 es un monómero etilénicamente insaturado y comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileno),

35

a2) injertar al final de la cadena principal de dicho polímero un grupo de fórmula -S(C=S)R₁₀, en la que R₁₀ es como se define anteriormente.

El grupo terminal del polímero utilizado en la etapa a1) es funcional, lo que hace posible injertar un grupo de fórmula -S(C=S)R₁₀, ya sea directamente o a través de un grupo espaciador ("enlazador").

40

[0076] Cuando el bloque A del copolímero de bloques según la invención consiste en un poli(óxido de alquileno), en particular poli(óxido de alquileno) de fórmula (I), la etapa a) de preparación del compuesto de fórmula (V) comprende las etapas de:

45

a3) proporcionar un poli(óxido de alquileno), en particular un poli(óxido de alquileno) de fórmula (I),

a4) injertar en un extremo de dicho poli(óxido de alquileno) un grupo de fórmula -S(C=S)R₁₀ en la que R₁₀ es como se define anteriormente.

[0077] La etapa c) del procedimiento permite preparar el bloque B del copolímero de bloque. El compuesto de fórmula (V) sirve como agente de transferencia en la polimerización radicalaria controlada por RAFT de la etapa c).

50

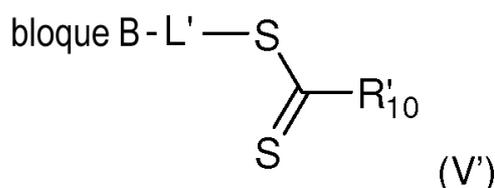
[0078] Cuando el copolímero de bloque es dibloque, la etapa c) comprende una única polimerización radicalaria controlada. Cuando el copolímero de bloque comprende más de dos bloques, la etapa c) comprende varias polimerizaciones radicalarias controladas sucesivas.

55

[0079] Según una segunda alternativa, el procedimiento según la invención comprende las etapas de:

b') proporcionar un compuesto de la siguiente fórmula (V'):

60



en la que:

- 5 - el bloque B es como se define anteriormente,
 - L' está ausente o es un grupo de enlace que conecta covalentemente el bloque B y el grupo -S(CS)R'₁₀,
 - R'₁₀ representa un alquilo, un arilalquilo, un arilo, un alquilarilo, un grupo OR'₁₁, NR'₁₂R'₁₃ o SR'₁₄,
 - R'₁₁, R'₁₂, R'₁₃ y R'₁₄ representan independientemente un alquilo o alquenoilo, un arilalquilo, un arilo, un alquilarilo,
 10 entendiéndose que R'₁₂ y R'₁₃ pueden unirse entre sí para formar un anillo con un átomo de nitrógeno al que están

c') polimerización radicalaria controlada, o varias polimerizaciones radicalarias controladas sucesivas, que comprenden poner en contacto:

- 15 - el compuesto de fórmula (V'),
 - un monómero A1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero A1, en el que un monómero A1 es un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo poli(óxido de alqueno), y
 - una fuente de radicales libres (también llamada iniciador).

20 **[0080]** Los grupos R'₁₀ preferidos son alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo o SR'₁₄.

[0081] R'₁₂ y R'₁₃ pueden unirse entre sí para formar un anillo con el átomo de nitrógeno al que están unidos. Por ejemplo, el grupo NR'₁₂R'₁₃ puede representar un radical pirrolilo.

25 **[0082]** La etapa b') del procedimiento según la invención consiste en proporcionar un compuesto de fórmula (V').

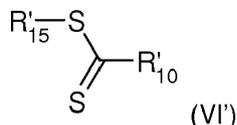
[0083] El procedimiento puede comprender, antes de la etapa b'), una etapa a') para preparar el compuesto de fórmula (V').

30 **[0084]** El compuesto de fórmula (V') puede prepararse:

por un procedimiento que comprende una polimerización radicalaria controlada realizada poniendo en contacto:

- 35 un monómero B1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, en el que un monómero B1 es un monómero etilénicamente insaturado y comprende al menos una función fosfonato,
 una fuente de radicales libres,

40 un agente de control de la siguiente fórmula (VI):



en la que R'₁₀ es como se define anteriormente y R'₁₅ es arilalquilo, arilo, alquilarilo o alquilo opcionalmente sustituido
 45 por CN o COOR'₁₆, en la que R'₁₆ representa alquilo,

por un procedimiento que comprende las etapas de:

- a1') proporcionar un polímero cuya cadena principal comprende en su extremo un grupo terminal funcional y
 50 obtenido por la polimerización de un monómero B1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, en el que un monómero B1 es un monómero etilénicamente insaturado y comprende al menos una función fosfonato,

a2') injertar al final de la cadena principal de dicho polímero un grupo de fórmula -S(C=S)R'₁₀, en la que R'₁₀ es como se define anteriormente.

55 El grupo terminal del polímero utilizado en la etapa a1') es funcional, lo que hace posible injertar un grupo de fórmula

-S(C=S)R'₁₀, ya sea directamente o a través de un grupo espaciador ("enlazador").

5 **[0085]** La etapa c') del procedimiento permite preparar el bloque A del copolímero de bloque. El compuesto de fórmula (V') sirve como agente de transferencia en la polimerización radicalaria controlada por RAFT de la etapa c').

10 **[0086]** Cuando el copolímero de bloque es dibloque, la etapa c') comprende una única polimerización radicalaria controlada. Cuando el copolímero de bloque comprende más de dos bloques, la etapa c') comprende varias polimerizaciones radicalarias controladas sucesivas.

15 **[0087]** Típicamente, al final de la etapa c) o de la etapa c'), se obtiene un copolímero de bloque cuyo extremo está funcionalizado por un grupo -S-(C=S)-R₁₀ o S-(C=S)-R'₁₀, en los que R₁₀ y R'₁₀ son como se definen anteriormente. Este copolímero de bloque puede usarse como tal, o el procedimiento puede comprender, después de la etapa c) o c') una etapa d) de oxidación (por ejemplo, con peróxido de hidrógeno), generalmente para obtener un copolímero de bloque cuyo extremo está funcionalizado por un grupo SO₃H, SO₃⁻, SO₂R'₁₀ o SO₂R₁₀.

[0088] La invención también se refiere al copolímero de bloque que se puede obtener por el procedimiento según la invención.

20 **[0089]** Según un tercer objeto, la invención se refiere al uso del copolímero de bloque como se define anteriormente (o que puede obtenerse mediante el procedimiento definido anteriormente), como agente dispersante de partículas minerales, como agente fluidificante de las suspensiones de partículas minerales, como un promotor de la adhesión (particularmente en metales), como agente anticorrosión, como retardante de llama, como agente estabilizante durante la molienda de partículas minerales, o como agente anti-incrustaciones. Estos copolímeros se
25 utilizan del 0,01 al 10 %, preferiblemente del 0,1 % al 5 % en peso con respecto al peso de las partículas minerales.

[0090] Las partículas minerales pueden ser en particular cargas minerales o pigmentos minerales (por ejemplo, óxidos minerales tales como dióxido de titanio o un óxido de hierro), sales de calcio, en particular sulfato de calcio. Estas partículas generalmente están suspendidas en un medio acuoso. Las suspensiones de tales partículas
30 minerales se utilizan, por ejemplo, como tintas, pinturas, productos de revestimiento de papel o formulaciones para cauchos o para resinas sintéticas o composiciones que comprenden un aglutinante hidráulico.

[0091] Los copolímeros de bloque según la invención son particularmente útiles como agente fluidificante (también denominado plastificante o superplastificante) para composiciones que comprenden un aglutinante
35 hidráulico, tal como cemento. Las composiciones que comprenden un aglutinante hidráulico se utilizan para preparar composiciones hidráulicas, tales como morteros, hormigones y soleras. Generalmente, el copolímero de bloque se utiliza en proporciones del 0,2 al 2 % de extracto seco de la composición que comprende un aglutinante hidráulico.

[0092] Se entiende que el término "aglutinante hidráulico" significa cualquier compuesto que tenga la
40 propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permita obtener un sólido con características mecánicas, en particular un cemento como cemento Portland, cemento aluminoso, cemento puzolánico o un sulfato de calcio anhidro o semihidratado. El aglutinante hidráulico puede ser un cemento según la Norma EN197-1 (2001) y, en particular, un cemento Portland, adiciones minerales, especialmente escorias, o un cemento que comprende adiciones minerales.

45 **[0093]** Por "cemento" se entiende un cemento según la Norma EN 197-1 (2001) y particularmente un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la Norma Cemento NF EN 197-1 (2012). El cemento puede incluir adiciones minerales.

50 **[0094]** La expresión "adiciones minerales" designa escorias (tal como se define en la Norma Cemento NF EN 197-1 (2012) párrafo 5.2.2), escorias de fabricación de acero, materiales puzolánicos (tal como se define en la Norma Cemento NF EN 197-1(2012) párrafo 5.2.3), cenizas volantes (tal como se define en la Norma Cemento NF EN 197-1(2012) párrafo 5.2.4), esquistos calcinados (tal como se define en la Norma Cemento NF EN 197-1 (2012) párrafo 5.2.5), calizas (tal como se define en la Norma Cemento NF EN 197-1(2012) párrafo 5.2.6) o incluso sílice
55 pirógena (tal como se define en la Norma Cemento NF EN 197-1(2012) párrafo 5.2.7), o sus mezclas. También se pueden utilizar otras adiciones, no reconocidas actualmente por la norma Cemento NF EN 197-1 (2012). Estas incluyen las metacaolinas, tal como las metacaolinas de tipo A que cumplen la Norma NF P 18-513 (agosto de 2012), y adiciones silíceas, tal como las adiciones silíceas de mineralogía Qz que cumplen la Norma NF P 18-509 (septiembre de 2012).

60 **[0095]** Sin desear quedar ligado a una teoría particular, las propiedades de fluidificación de los copolímeros de bloque según la invención podrían explicarse por el hecho de que el bloque A actúa como un bloque estabilizador y que el bloque B actúa como un bloque de anclaje al adsorberse en los granos de cemento.

65 **[0096]** El bloque A tiene poca o ninguna afinidad por las partículas minerales. Los grupos poli(óxido de

alquileo) del bloque o bloques A son hidrófilos y evitarían la floculación de los granos de cemento por estabilización estérica.

[0097] Las funciones fosfonato y cualquier función carboxilato del bloque B interactúan con los iones de calcio presentes en la superficie de las partículas minerales, en particular el cemento, lo que causaría el anclaje del bloque o bloques B en los granos de partículas minerales.

[0098] Según un cuarto objeto, la invención se refiere a un adyuvante que comprende un copolímero de bloque como se define anteriormente (o que puede obtenerse mediante el procedimiento definido anteriormente) y un disolvente, preferiblemente un disolvente acuoso, alcohólico o hidroalcohólico.

[0099] La concentración del polímero adyuvante depende principalmente de la aplicación prevista. Generalmente, el adyuvante comprende del 1 al 50, preferiblemente del 10 al 30 % en peso de polímero con respecto al peso total.

[0100] En una variante, el adyuvante también puede estar presente en forma seca, en particular en forma de polvo.

[0101] La formulación del adyuvante también puede comprender otros aditivos habituales, tales como agentes antiespumantes, aceleradores, retardantes, agentes hidrófugos, agentes desaireadores, agentes modificadores de la viscosidad, otros dispersantes, incorporadores de aire o estabilizantes de agentes antiespumantes.

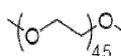
[0102] Según una quinta realización, la invención también se refiere a una composición de partículas minerales que comprende al menos un copolímero según la invención. Las partículas minerales pueden ser en particular cargas minerales o pigmentos minerales (por ejemplo, óxidos minerales tales como dióxido de titanio o un óxido de hierro), sales de calcio, en particular sulfato de calcio. Las composiciones de partículas minerales pueden ser, en particular, composiciones aglutinantes hidráulicas.

[0103] Las figuras y ejemplos a continuación ilustran la invención.

[0104] La figura 1 representa la evolución de la cantidad de polímero adsorbido en las partículas de cemento (en mg/g) en función de la concentración de polímero libre en mg/l para un polímero CHRYSO®Fluid Optima100 (comparativo - rombos), HD2 (triángulos), HD3 (cuadrados) y SM02 (círculos). La flecha muestra el aumento en el número de funciones PO_3^{2-} .

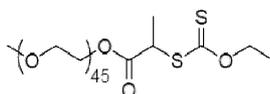
Ejemplo 1: Síntesis de un copolímero POE - b - PVPA (ácido polivinilfosfónico)

[0105] En este ejemplo, el copolímero es dibloque con:
un bloque A de fórmula



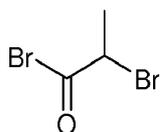
un bloque B obtenido por homopolimerización de ácido vinilfosfónico, estando los bloques A y B unidos por una unidad de unión de fórmula $-(C=O)-CHMe-$.

[0106] 1.1. Preparación del agente de transferencia de fórmula



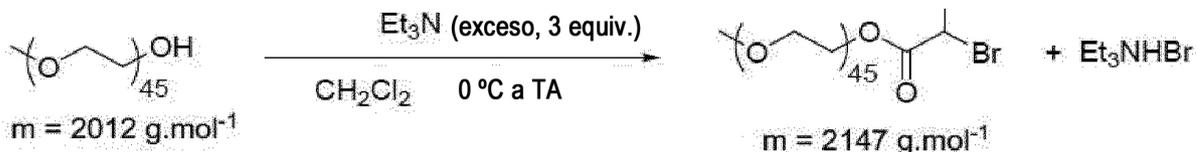
(compuesto que satisface la fórmula (V)) (etapas a3) y a4) del procedimiento según la invención).

[0107] El extremo ω -hidroxi del poli(óxido de etileno) se modificó por un grupo xantato (bromuro de 2-bromopropionato). La síntesis se realizó a partir de un homopolímero de metoxipolietilenglicol comercial de masa molar $2012 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($DP = 45$) en diclorometano a temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 12 h en presencia de trietilamina. En un primer momento, se hizo reaccionar con el compuesto dibromo de la siguiente fórmula



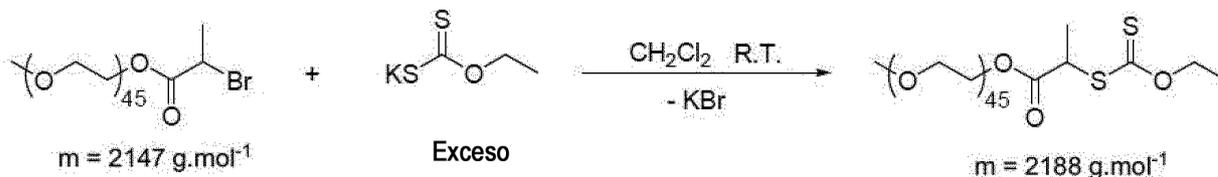
para obtener un polímero terminado con una funcionalidad halógena en lugar de la función hidroxilo, como se muestra en el esquema 1 a continuación.

5



Esquema 1: Introducción de una funcionalidad halógeno en uno de los extremos de poli(óxido de etileno).

[0108] En una segunda etapa, la funcionalidad xantato se introdujo según la reacción del esquema 2.



Esquema 2: Introducción de una funcionalidad xantato en uno de los extremos de poli(óxido de etileno).

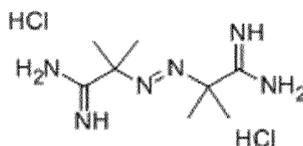
10

[0109] El análisis espectroscópico de RMN ^1H a 400 MHz confirmó la desaparición del grupo hidroxilo terminal del poli(óxido de etileno) y la aparición de un grupo xantato.

15 [0110] El producto estaba después de la purificación en forma de un polvo de color beige. El rendimiento total de la síntesis fue cercano al 80 %. El análisis por RMN ^1H confirmó que todos los polímeros de polietilenglicol se terminaron con la funcionalidad RAFT. Este polímero se usó después como un agente macro RAFT para polimerizar el ácido vinilfosfónico

20 1.2. Polimerización del ácido vinilfosfónico (etapa c))

[0111] La polimerización del ácido vinilfosfónico (VPA) se inició con AIBA [V50 = diclorhidrato de 2,2'-azo bis(2-amidinopropano)] de la siguiente fórmula:



25

a 65 °C en agua en presencia del bloque POE-xantato (figura 12).

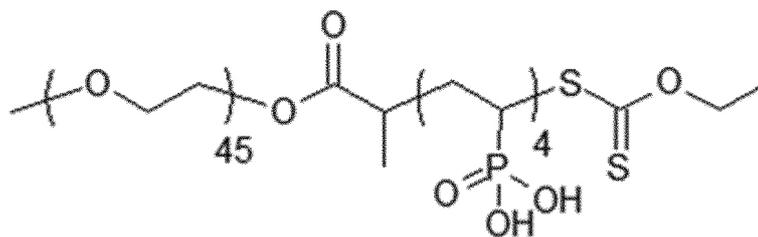
30 [0112] El análisis de la reacción en bruto con ^{31}P mostró que quedaba VPA residual en una cantidad significativa. Las condiciones operativas se optimizaron para minimizar la tasa de ácido vinilfosfónico residual.

[0113] Se realizaron tres ensayos usando el agente de transferencia preparado en 1.1. como un macro-agente RAFT. La polimerización de VPA se realizó a 65 °C en agua. La conversión alcanzó el límite del 58 % a las 24 h. El producto se purificó por ultrafiltración para dar un copolímero que tenía menos del 2 % de monómero de ácido vinilfosfónico residual.

35

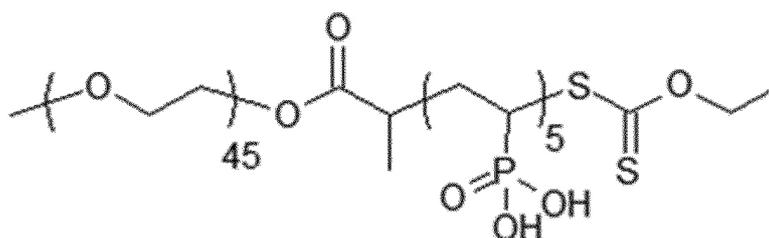
[0114] Los análisis espectroscópicos de RMN ^1H y ^{31}P confirmaron la obtención de un bloque de ácido

polivinilfosfónico de grados de polimerización DP respectivamente de 4 (SM02 - copolímero de bloque 1), 5 (HD2 - copolímero de bloque 2) y 12 (HD3 - copolímero de bloque 5).

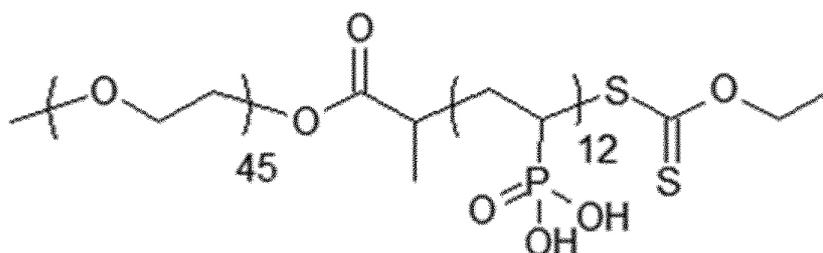


SM02 copolímero de bloque 1

5



HD2 copolímero de bloque 2



HD3 copolímero de bloque 3

10 **[0115]** Los copolímeros dibloque obtenidos se formularon entonces añadiendo el 0,5 % en peso de amina oleica a 2 moles de óxido de etileno (comercializado por CECA con el nombre NORAMOX O₂) y el 1,2 % en peso de fosfato de tributilo (agente antiespumante).

[0116] Finalmente, los productos se diluyeron con agua para obtener un extracto seco del 20 % y después se neutralizaron con hidróxido de sodio a pH 7. Los dispersantes preparados de este modo están listos para su uso.

Ejemplo 2: Determinación de las isotermas de adsorción de los copolímeros dibloque del ejemplo 1 en la superficie de las partículas de cemento

20 **[0117]** Los polímeros dibloque del ejemplo 1 se sometieron a prueba con un enfoque que combina un estudio de reología durante 2 horas con mediciones de adsorción de las moléculas en las partículas de cemento.

[0118] El reómetro Kinexus (Malvern Instruments, Reino Unido) se programó para realizar mediciones de la tensión en función del gradiente de cizalladura (curvas de flujo) después de una destrucción de la pasta de cemento en 5', 60' y 120'. Entre dos mediciones de la curva de flujo, el aparato realiza una curva de fluencia, es decir, registra la evolución de la viscosidad y, por lo tanto, la tendencia a la estructuración dada por la hidratación del cemento, bajo una restricción constante de 4 Pa. En sincronización con las curvas de flujo, se extrajeron aproximadamente 5 ml de extracto de cemento por centrifugación de la pasta (2 min a 5000 rpm) y se filtraron (0,2 µm de Nylon) para obtener una solución limpia.

30 Las soluciones se diluyeron y se analizaron midiendo el carbono orgánico total (COT) para detectar la cantidad de polímero que queda en el líquido intersticial. La diferencia en los valores de COT antes y después del contacto con el cemento proporciona la cantidad de polímero adsorbido.

La pasta de cemento se preparó con un mezclador Krups según las proporciones indicadas en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de la pasta (g ± 0,02)

CEM I 52,2N El Havre	Relleno Erbray	Agua	Arena 0/0,160 mm	Arena 0/0,315 mm
254,55	145,45	167,35	36,15	163,85

[0119] Las moléculas dibloque se dosificaron entre el 0,8 % y el 2 % sobre la masa total de aglutinante (cemento + relleno). Estas dosificaciones diferentes permitieron trazar los valores del polímero adsorbido en función de la concentración de polímero libre, para así obtener una isoterma de adsorción.

[0120] Las curvas obtenidas en la figura 1 corresponden a isotermas de adsorción de los polímeros sobre las partículas de cemento. Muestran muy claramente que HD3, con 12 motivos de ácido vinilfosfónico, tiene una mayor afinidad por los granos de cemento que HD2 y SM02, que respectivamente tienen solo 5 y 4 motivos de ácido fosfónico. CHRYSO®Fluid Optima 100 es el polímero menos adsorbido.

Ejemplo 3: Uso de los copolímeros dibloque del ejemplo 1 en una formulación de pasta de cemento

15 Composición de la formulación de evaluación

[0121] Los copolímeros dibloque del ejemplo 1 se evaluaron según la siguiente formulación:

CEM I 52,5 N El Havre	624,9 g
ERBRAY relleno calcáreo	412,1 g
FULCHIRON (arena)	587,7 g
Arena normalizada AFNOR	1350 g
Agua total	375,1 g

20 **[0122]** La tasa de copolímeros se expresa en % con respecto al aglutinante total (relleno + cemento = 1037 g).

Modo de operación para la preparación de mortero

25 **[0123]** El mortero se preparó según el siguiente procedimiento: En la cuba de una hormigonera PERRIER se introdujeron las dos arenas, normalizada y FULCHIRON. Después del hormigonado de las arenas durante 30 segundos a una velocidad de aproximadamente 140 vueltas/min, se añadió en el lapso de 15 segundos, el agua de prehumectación que representaba 1/3 del agua total a introducir. Se hizo un seguimiento de la mezcla durante 15 segundos antes de dejar reposar la masa durante 4 minutos. A continuación, se introdujo el cemento y el relleno calcáreo (origen ERBRAY suministrado por MEAC) y después se hizo 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 detuvo 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 hizo un seguimiento de la mezcla durante 1 minuto más a velocidad rápida de 280 rpm.

35

Criterio de evaluación

[0124] La evaluación de las propiedades de aplicación de los copolímeros de bloque se realizó utilizando medidas reológicas. Se ha evaluado la capacidad de manejo de las composiciones hidráulicas formuladas en presencia de estos copolímeros dibloque midiendo el diámetro de esparcimiento (*slump flow*-Diámetro del charco formado después del flujo). El esparcimiento se midió en 5, 30, 60, 90 y 120 min según 2 diámetros a 90°. Los ensayos se realizaron a 20 °C.

Resultados

45

[0125] Las mediciones de esparcimiento de la pasta de cemento se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Esparcimiento del mortero en función del adyuvante.

Adyuvante	Optima 100 (referencia)	HD2
Dosificación (%)	1,10	1,10
Esparcimiento en 5 min	290	410

50 **[0126]** Al examinar la tabla 2, se puede ver que el copolímero dibloque poli(óxido de etileno-b-ácido polivinilfosfonato) HD 2 tiene, a una dosis equivalente, una capacidad de fluidificación muy superior a la del control Optima 100.

REIVINDICACIONES

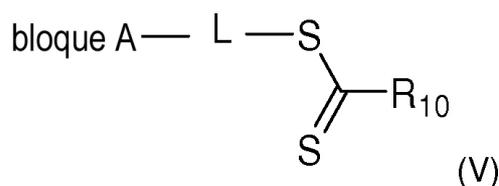
1. Procedimiento para preparar un copolímero de bloque que comprende:

- 5 - al menos un bloque A que no comprende ningún grupo fosfonato, y que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileno), y
 - al menos un bloque B obtenido por la polimerización de un monómero B1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, en el que un monómero B1 es un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato

10

que comprende las etapas de:

b) proporcionar un compuesto de la siguiente fórmula (V):



15

en la que:

- 20 - el bloque A es un bloque A que no comprende ningún grupo fosfonato, y que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileno),
 - L está ausente o es un grupo de enlace que conecta covalentemente el bloque A y el grupo $-\text{S}(\text{CS})\text{R}_{10}$,
 - R_{10} representa un alquilo, un arilalquilo, un arilo, un alquilarilo o un grupo OR_{11} , $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ o SR_{14} ,
 - R_{11} , R_{12} , R_{13} y R_{14} representan independientemente un alquilo o un alquenoilo, un arilalquilo, un arilo, un alquilarilo, en los que R_{12} y R_{13} pueden unirse entre sí para formar un anillo con el átomo de nitrógeno que llevan,

25

c) polimerización radicalaria controlada, o varias polimerizaciones radicalarias controladas sucesivas, que comprenden poner en contacto:

- 30 - el compuesto de fórmula (V),
 - un monómero B1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, en el que un monómero B1 es un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato, y
 - una fuente de radicales libres.

2. Procedimiento para preparar un copolímero de bloque que comprende:

35

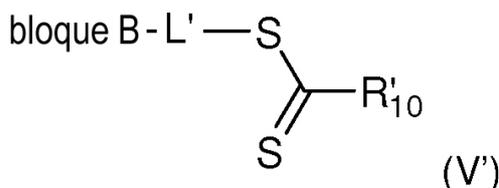
- al menos un bloque A que no comprende ningún grupo fosfonato, y que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileno), y
 - al menos un bloque B obtenido por la polimerización de un monómero B1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, en el que un monómero B1 es un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato,

40

que comprende las etapas de:

b') proporcionar un compuesto de la siguiente fórmula (V'):

45



en la que:

- 50 - el bloque B es un bloque obtenido por la polimerización de un monómero B1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, en el que un monómero B1 es un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato,
 - L' está ausente o es un grupo de enlace que conecta covalentemente el bloque B y el grupo $-\text{S}(\text{CS})\text{R}'_{10}$,
 - R'_{10} representa un alquilo, un arilalquilo, un arilo, un alquilarilo, un grupo OR'_{11} , $\text{NR}'_{12}\text{R}'_{13}$ o SR'_{14} ,
 - R'_{11} , R'_{12} , R'_{13} y R'_{14} representan independientemente un alquilo o un alquenoilo, un arilalquilo, un arilo, un alquilarilo,

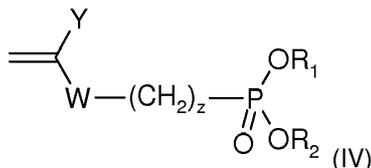
en los que R'₁₂ y R'₁₃ pueden unirse entre sí para formar un anillo con el átomo de nitrógeno que llevan,

c') polimerización radicalaria controlada, o varias polimerizaciones radicalarias controladas sucesivas, que comprenden poner en contacto:

- el compuesto de fórmula (V'),

- 5 - un monómero A1 o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero A1, en el que un monómero A1 es un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileno), y
 - una fuente de radicales libres.

- 10 3. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1 o 2, en el que el monómero B1 tiene la siguiente fórmula (IV):



- 15 en la que:

- Y representa:

- un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

- un grupo -W-(CH₂)_z-P(=O)(OR₁)(OR₂), o

- 20 - un grupo (CH₂)_x-R₂₅, en el que x representa un número entero entre 0 y 4, y R₂₅ representa un átomo de hidrógeno, un fenilo o un grupo -CN o -CO₂R₉,

- z representa un número entero entre 0 y 4,

- W representa un enlace sencillo o un grupo -COO- o -CONH-, en el que cuando z representa 0, W representa un enlace sencillo,

- 25 - R₁, R₂ y R₉ representan independientemente H, un fenilo o un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos.

4. Procedimiento de preparación según la reivindicación 3, en el que W representa un enlace sencillo y z representa 0.

30

5. Procedimiento de preparación según la reivindicación 4, en el que el monómero B1 es ácido vinilfosfónico.

6. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que, en la etapa c)

- 35 o b'), la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero B1, comprende:

- al menos un monómero B1 etilénicamente insaturado que comprende al menos una función fosfonato, y

- al menos un monómero B2 elegido entre ácido acrílico, ácido metacrílico, un monómero etilénicamente insaturado que comprende una función aminometileno bisfosfónica o gem-bisfosfónica, o un monómero etilénicamente

- 40 insaturado que comprende una función sulfónica o sulfonada.

7. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 5, en el que el copolímero de bloque comprende un bloque A que consiste en un poli(óxido de alquileno),

comprendiendo el procedimiento, antes de la etapa b), una etapa a) de preparación del compuesto de fórmula (V)

- 45 que comprende las etapas de:

a3) proporcionar un poli(óxido de alquileno),

a4) injertar en un extremo de dicho poli(óxido de alquileno) un grupo de fórmula -S(C=S)R₁₀ en la que R₁₀ es como se define en la reivindicación 1.

50

8. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende, después de la etapa c) o c'), una etapa d) de oxidación.

9. Copolímero de bloque que puede obtenerse por el procedimiento según cualquiera de las

- 55 reivindicaciones 3 a 5.

10. Copolímero de bloque que comprende:

- al menos un bloque A que no comprende ningún grupo fosfonato, y que comprende al menos un grupo poli(óxido de alquileno), y

60

de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente H o Me,
- R₆ está ausente o representa -(C=O)- o -(CH₂)_q-, en la que q representa 1, 2 o 3,
- R₇ representa H o Me, y
- R₁₇ y R₁₈ representan independientemente H o Me.

5

16. Copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en el que cada bloque A del copolímero de bloque se obtiene por polimerización de una mezcla de monómeros que comprende menos del 10 % en peso de monómeros que comprenden un grupo iónico.

10 17. Copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el bloque A del copolímero de bloque según la invención consiste en un poli(óxido de alquileo), en particular un poli(óxido de alquileo) de fórmula (I) como se define en la reivindicación 12.

15 18. Copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en el que el bloque B tiene un grado de polimerización de 2 a 50, preferiblemente de 3 a 15.

19. Copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18, que tiene un peso molecular promedio en peso de 450 a 100000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 40000 g/mol como se determina por SEC ("cromatografía de exclusión por tamaño") en equivalentes de poli(óxido de etileno) estándar.

20

20. Uso de un copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 19, como un agente dispersante de partículas minerales, como un agente fluidificante de suspensiones de partículas minerales, como un promotor de adhesión, como un agente anticorrosión, como un agente retardante de llama, como un agente estabilizador durante la molienda de partículas minerales, o como un agente antiincrustaciones.

25

21. Uso según la reivindicación 20 del copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 19 como agente fluidificante para composiciones que comprenden un aglutinante hidráulico.

30 22. Composición de partículas minerales que comprende un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 19.

