(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 899 947**

(51) Int. CI.:

C04B 24/26 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)
C04B 103/52 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2006 PCT/EP2006/068834**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2007 WO07063030**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2006 E 06819714 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.09.2021 EP 1963020**

(54) Título: **Uso de polímeros en peine como auxiliares de molienda para preparaciones que contienen cemento**

(30) Prioridad:

02.12.2005 DE 102005057896

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2022

(73) Titular/es:

CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg, DE

(72) Inventor/es:

PAKUSCH, JOACHIM;
BECKER, STEFAN;
GÖTZ, THOMAS;
DYLLICK-BRENZINGER, RAINER y
GULDEN, ROLF

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Uso de polímeros en peine como auxiliares de molienda para preparaciones que contienen cemento

La presente invención se refiere al uso de polímeros en peine que en una columna vertebral de carbono llevan cadenas laterales A de alquilpolialquileneter C_2-C_4 y grupos funcionales B, que a un pH > 12 están presentes en forma de grupos aniónicos, y a las sales de dichos polímeros en peine como auxiliares de molienda para preparaciones que contienen cemento.

El cemento es un aglutinante hidráulico. Cuando se mezcla con agua, el cemento produce una pasta de cemento que se solidifica y endurece por hidratación y que permanece firme y espacialmente estable incluso después de endurecerse bajo el agua.

El cemento se compone de clinker de cemento Portland como componente principal, los componentes secundarios escoria de alto horno, puzolana, cenizas volantes, piedra caliza y/o relleno, así como un componente que contiene sulfato de calcio y los llamados aditivos del cemento. Los componentes del cemento deben ser estadísticamente homogéneos en cuanto a su composición. Una alta uniformidad de todas las propiedades del cemento se logra por medio de una fabricación continua en grandes flujos de masa, especialmente mediante procedimientos adecuados de molienda y de homogeneización.

A pesar de los numerosos avances en la tecnología de molienda, la mayor parte del cemento se sigue moliendo en molinos de bolas tubulares, en los que el efecto de los agentes auxiliares de molienda es particularmente importante.

Los agentes auxiliares de molienda tienen como objeto en particular permitir una mayor finura de molienda del material a moler durante la molienda del clinker de cemento o de la piedra caliza.

Los agentes auxiliares de molienda actúan recubriendo las partículas, que tienden a aglomerarse, con capas monomoleculares, y con ello conducen a una neutralización de las cargas superficiales. Desde el punto de vista físico, los agentes auxiliares de molienda proporcionan rápidamente portadores de carga que están disponibles para saturar las cargas generadas en las superficies de fractura durante la rotura de las partículas de clinker, reduciendo de este modo la tendencia a la aglomeración. Además, los agentes auxiliares de molienda son absorbidos en las superficies de fractura de los granos que aún no se han separado y evitan que se recombinen bajo la influencia de la temperatura y de la presión.

Por regla general, la materia prima del cemento se muele en seco. En el procesamiento en seco, los componentes de la materia prima se alimentan a través de los dispositivos de dosificación de un molino, en una proporción de mezcla específica, y se muelen finamente hasta obtener una harina cruda. Durante el procedimiento de molienda se produce un calentamiento del material a moler, en donde la temperatura del material a moler retirado de la unidad de molienda puede ser de 80 a 120 °C. Las unidades típicas de molienda son los molinos tubulares (de bolas), pero también los molinos de rodillos.

La eficacia de los agentes auxiliares de molienda conocidos es muy variable. Entre los agentes auxiliares de molienda conocidos se encuentran la trietanolamina, diversos ácidos carboxílicos y sus sales, por ejemplo el ácido octadecanoico o su sal sódica.

El documento EP-A 331 308 describe polímeros en peine para la dispersión de cemento, que contienen en forma polimerizada un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, un ácido sulfónico monoetilénicamente insaturado y un éster de un polialquilenglicol-C_2-C_3 monoalquiléter-C_1-C_3.

El documento EP-A 560 602, por otra parte, describe el uso de polímeros en peine que contienen en forma polimerizada un alqueniléter de un polialquilenglicol-C_2-C_{18} monoalquiléter-C_1-C_4 y ácido maleico o anhídrido maleico como aditivos para el hormigón.

Del documento EP-A 753 488, por su parte, se conoce el uso como dispersantes para el cemento de polímeros en peine que contienen en forma polimerizada ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados y ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados de polioxialquilen-C_2-C_4 monoalquiléter-C_1-C_4 y que tienen una distribución de peso molecular específica. Se describen polímeros similares para este fin en el documento EP-A 792 850.

El documento EP-A 725 044 describe, por su parte, el uso de polímeros en peine de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y de ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con polioxietilenmonoalquil-C_1-C_4 éteres en masas de fraguado hidráulico a base de una mezcla de cemento y yeso anhidro.

El documento EP-A 799 807 describe, por su parte, el uso como dispersantes para el cemento de polímeros en peine a base de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y ésteres de ácido mono(met)acrílico de alquil polialquilenglicol, pudiendo ser obtenidos estos últimos por medio de un procedimiento de transesterificación.

Los documentos US 5.728.207 y US 5.840.114 describen como aditivos para preparaciones que contienen cemento el uso de polímeros en peine que se obtienen mediante la modificación de polímeros, que presentan grupos anhídrido cíclicos, con aminas de alquilpolialquilenéter de alquilo.

Del documento WO 98/28353 se conocen polímeros en peine con una espina dorsal de carbono que lleva grupos de alquilpolialquilenéter y grupos carboxilato. Los polímeros en peine pueden prepararse tanto mediante la modificación de polímeros que contengan grupos carboxilato con éteres de polialquileno como mediante la copolimerización de monómeros adecuados que contengan grupos alquilpolialquilenéter con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

El documento EP 976 695 describe el sulfato de estaño (II) como agente auxiliar de molienda.

Las cantidades añadidas en relación con el material molido están normalmente entre el 0,05 y el 0,2 % en peso o son significativamente mayores en el caso de los agentes auxiliares de molienda conocidos.

Los agentes auxiliares a la molienda requieren la optimización de los siguientes parámetros: Prevención del apelmazamiento en la unidad de molienda, consecución de la mayor finura posible de la molienda o de una gran superficie específica del material molido (finura según Blaine), mejora de la fluidez del material molido, homogeneización del material molido, disolución de los aglomerados del material molido, así como una reducción de la cantidad de aditivo de molienda añadido.

El documento EP 1 260 535 A1 divulga polímeros hidrosolubles de ésteres de ácido acrílico y alquil polialquilenglicoles, que pueden obtenerse por esterificación azeotrópica de una mezcla de ácido acrílico y alquil polialquilenglicol en una proporción molar de 2 a 3:1 en presencia de un disolvente orgánico que con el agua forma un azeótropo hasta al menos el 85 % en peso, basado en el alquil polialquilenglicol, y posterior polimerización por radicales libres de la mezcla obtenida en la esterificación en un medio acuoso, basado en el alquil polialquilenglicol, de un disolvente orgánico que forma un azeótropo con el agua, y la posterior polimerización libre de la mezcla obtenida en la esterificación en un medio acuoso, eliminándose por destilación el disolvente orgánico azeotrópicamente de la mezcla de reacción durante la polimerización y reciclándose el agua eliminada de la mezcla por destilación o sustituyéndose mediante la adición de agua fresca, así como la preparación y el uso de estos polímeros como aditivos de sistemas que contienen cemento.

El documento GB 2 309 693 A1 da a conocer un agente auxiliar de molienda para el clinker de cemento que comprende un superplastificante de copolímero de estireno y anhídrido maleico (SMA). El SMA es preferentemente un tipo con cadenas laterales a base de polioxialquileno.

La presente invención tiene, por lo tanto, el objetivo de proporcionar agentes auxiliares de molienda para los preparados que contienen cemento que cumplan las características antes mencionadas.

Sorprendentemente, se encontró que este objetivo se consigue por medio de polímeros en peine con una columna vertebral de carbono, que llevan grupos poliéter de la fórmula A definida a continuación y grupos funcionales B, que están presentes a un pH > 12 en forma de grupos aniónicos en la columna vertebral del polímero.

En consecuencia, la presente invención se refiere al uso de polímeros en peine que tienen una columna vertebral de carbono que comprende grupos poliéter de la fórmula A

$$*\text{-U-}(C(O))_k\text{-X-}(Alk\text{-}O)_{n}\text{-W} \qquad A$$

en la que

*
: indica el sitio de unión a la columna vertebral de carbono del polímero en peine,

U
: representa un enlace químico o un grupo alquileno con 1 a 8 átomos de C,

X
: significa oxígeno o un grupo NR,

k
: 0 es,

n

representa un número entero cuyo valor medio, en relación con el polímero en peine, está en el intervalo de 5 a 300,

Alk

representa alquileno C_2-C_4, en donde Alk puede ser igual o diferente dentro del grupo $(Alk\text{-}O)_n$,

W

representa un radical hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_6 o un radical arilo, o representa el grupo Y-Z, en donde

Y

representa un grupo alquileno lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de C, que puede llevar un anillo de fenilo,

Z

representa un heterociclo nitrogenado de 5 a 10 miembros unidos mediante nitrógeno, que puede tener como miembros del anillo, además del átomo de nitrógeno y además de los átomos de carbono, 1, 2 o 3 heteroátomos adicionales seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno y el azufre, en donde los miembros del anillo de nitrógeno pueden presentar un grupo R', y en donde 1 o 2 miembros del anillo de carbono pueden estar presentes como grupo carbonilo,

R

representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o bencilo, y

R'

es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o bencilo;
y grupos funcionales B, que están presentes a pH >12 en forma de grupos aniónicos,
y sus sales como agentes auxiliares de molienda en los preparados de cemento.

Los polímeros en peine de este tipo son novedosos cuando el valor medio de n, basado en el polímero en peine, está en el intervalo de 10 a 300 y en promedio el 90 % en moles de las unidades Alk-O en el grupo $(Alk\text{-}O)_n$ representan CH_2-CH_2-O.

En consecuencia, la presente invención también se refiere a polímeros en peine que tienen una columna vertebral de carbono que lleva grupos poliéter de la fórmula general A y grupos funcionales B que están presentes a un pH > 12 en forma de grupos aniónicos, donde, en la fórmula A, las variables *, U, X, k, Alk, Y, Z, R y R' tienen los significados antes mencionados y n es un número entero cuyo valor medio, basado en el polímero en peine, se encuentra en el intervalo de 10 a 300 y en donde por término medio al menos el 90 % en moles de las unidades Alk-O del grupo $(Alk\text{-}O)_n$ representan CH_2-CH_2-O.

Los polímeros en peine según la invención también pueden usarse en combinación con agentes auxiliares de molienda conocidos, como por ejemplo trietanolamina o diversos ácidos carboxílicos o sales de los mismos, tales como el ácido octadecanoico o sales de los mismos.

Los polímeros en forma de peine pueden estar constituidos en forma de polvo o también en solución.

Las preparaciones que contienen cemento en el sentido de la presente invención son sustancias inorgánicas, generalmente minerales, que, cuando se mezclan con agua, entendiéndose que se incluyen en particular aglutinantes hidráulicos, tales como la cal y en particular el cemento, incluidos los aglutinantes hidráulicos latentes, tales como las escorias de alto horno. Los polímeros en peine según la invención son particularmente adecuados como agentes auxiliares de molienda para preparaciones de aglutinantes hidráulicos, especialmente como agentes auxiliares de molienda para preparaciones que contienen cemento.

Aquí y en lo que sigue, el alquileno C_2-C_4 representa un grupo alcanodiilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de C, en particular representa un grupo 1,2-etanodiilo que puede llevar uno o dos grupos metilo o un grupo etilo, es decir, que representa el 1,2-etanodiilo, el 1,2-propanodiilo, el 1,2-butanodiilo o el 1,1-dimetiletilo-1,2-diilo, es decir, representa el 1,2-etanodiilo, el 1,2-propanodiilo, el 1,2-butanodiilo, el 1,1-dimetiletano-1,2-diilo o el 1,2-dimetiletano-1,2-diilo.

Alquileno C_1-C_8 representa un grupo alcanodiilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo CH_2, 1,1-etanodiilo, 1,2-etanodiilo, 1,1-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, 2,2-propanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,1-butanodiilo, 1,2-butanodiilo, 1,3-butanodiilo, 1,4-butanodiilo, 2,2-butanodiilo, 1,1-dimetiletano-1,2-diilo o 1,2-dimetiletano-1,2-diilo.

Alquilo C_1-C_4 o C_1-C_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de C, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, 2-metilpropan-1-ilo o terc-butilo. El alquilo C_1-C_{10} representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, por ejemplo alquilo C_1-C_4, como se ha mencionado anteriormente, así como pentilo, hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 1-metilheptilo, 2-metilheptilo, 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo, 2-etilhexilo, 1-etilhexilo, nonilo, isononilo, decilo, 1-metilnonilo, 2-propilheptilo y similares.

Alcoxi C_1-C_4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que está unido a través de un átomo de oxígeno y que tiene de 1 a 4 átomos de C, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propiloxi, isopropiloxi, n-butioxi, 2-butioxi, 2-metilpropan-1-ilxoy o tert-butoxi. Alcoxi C_1-C_{10} es un grupo alquilo lineal o ramificado que está unido a través de un átomo de oxígeno y que tiene de 1 a 10 átomos de C, por ejemplo alcoxi C_1-C_4, como se ha mencionado anteriormente, así como pentiloxi, hexiloxi, 1-metilpentiloxi, 2-metilpentiloxy, heptiloxi, octiloxi, 1-metilheptiloxi, 2-metilheptiloxoy, 2,4,4-trimetilpentano-2-iloxi, 2-etilhexiloxi, 1-etilhexiloxi, noniloxi, isoniloxi, decioxi, 1-metilniloxi, 2-propilheptiloxi y similares.

Con respecto al uso según la invención, se ha demostrado que es ventajoso si el número medio de unidades de repetición Alk-O en los grupos $(Alk\text{-}O)_n$, es decir, el valor medio de n en la fórmula A, en relación con el polímero en peine es al menos 10, en particular al menos 20 y especialmente al menos 50, y no supera un valor de 250, en particular 200 y especialmente 150. Preferentemente, el valor está en el intervalo de 10 a 250, particularmente en el intervalo de 20 a 200 y especialmente en el intervalo de 50 a 150. El valor medio de n o el número medio de unidades de repetición Alk-O es la media numérica, relacionada con el polímero en peine.

En el grupo $(Alk\text{-}O)_n$, las partes de alquileno de las unidades repetitivas individuales Alk-O pueden ser iguales o diferentes. En particular, de manera preferente Alk-O representa 1,2-etanodiilo o las mezclas de 1,2-etanodiilo con 1,2-propanodiilo. Si los grupos $(Alk\text{-}O)_n$ tienen unidades Alk-O diferentes entre sí, éstas pueden estar dispuestas al azar o en sentido de las agujas del reloj, siendo preferible la disposición en sentido de las agujas del reloj. En particular, el grupo Alk-O unido a X es un grupo de la fórmula CH_2CH_2O.

Además, se ha demostrado que es ventajoso si al menos el 50 % en moles, en particular al menos el 80 % en moles, más preferentemente el 90 % en moles y en particular todos los grupos Alk-O representan CH_2CH_2O . Estos porcentajes son la media numérica, basada en la cantidad total de polímero en peine.

En la medida en que el grupo $(Alk\text{-}O)_n$ tiene varias unidades de repetición Alk-O, se ha demostrado que es ventajoso si en promedio al menos el 50 % en moles, por ejemplo del 50 % al 99 % en moles, en particular al menos el 80 % en moles, por ejemplo del 80 % al 99 % en moles, y en particular al menos el 90 % en moles, por ejemplo del 90 % al 98 % en moles, de los grupos Alk-O representan CH_2-CH_2-O. Las mezclas preferentes son aquellas en las que las unidades repetitivas restantes Alk-O representan $CH(CH_3)$-CH_2-O.

El grupo Z de la fórmula A representa preferentemente un heterociclo nitrogenado de 5 o 6 miembros que, además del átomo de nitrógeno unido a Y y los miembros del anillo de carbono, tiene un miembro del anillo seleccionado entre O, S, N, un grupo NR y/o un grupo carbonilo como miembro del anillo. En el grupo NR, R tiene los significados mencionados anteriormente y representa en particular el hidrógeno o el metilo. Entre estos, se prefieren aquellos heterociclos que tienen un miembro del anillo seleccionado entre O, N o un grupo NR y/o un grupo carbonilo como miembro del anillo. Ejemplos de radicales preferentes Z son pirrolidón-1-il, morfolina-4-il, piperazina-1-il, piperidón-1-il, morfolina-2-en-4-il, morfolina-3-en-4-il, piperazina-1-il, 4-metilpiperazina-1-il, imidazolina-2-en-1-il, 3-metilimidazolina-2-en-1-il e imidazol-1-il. Entre ellos, son preferentes especialmente la morfolina-1-il y el pirrolidón-1-il.

Además, se ha demostrado que es ventajoso si Y en la fórmula A es alquileno C_2-C_4 y en particular 1,2-etanodiilo o 1,3-propanodiilo.

U representa preferentemente un enlace químico, CH_2 o $CH(CH_3)$. En una realización particularmente preferente, U representa un enlace químico.

Según la invención, k representa 0.

En la fórmula A, X representa preferentemente O o NH y en particular O.

En particular, en la fórmula A, las variables U, k, X, Y y Z, así como la variable n tienen conjuntamente los significados mencionados como preferentes.

Los grupos B existentes en los polímeros en peine usados según la invención están normalmente presentes a valores de pH superiores a 12 en forma de grupos aniónicos, es decir, en forma desprotonada. Ejemplos de grupos de este tipo son carboxilato (COOH o COO^-), sulfonato (SO_3H o SO_3^-), fosfonato (PO_3H_2 o PO_3H^- o PO_3^{2-}). Preferentemente, al menos el 50 % en moles, en particular al menos el 80 % en moles de los grupos B son grupos carboxilato.

En una forma de realización preferente de la invención, el grupo B es sustancialmente (es decir, al menos el 95 % en moles, más particularmente al menos el 99 % en moles) o exclusivamente grupos carboxilato. En otra forma de realización de la invención, los polímeros en peine tienen al menos dos grupos funcionales B diferentes, en los que en esta forma de realización preferentemente del 50 % al 99 % en moles, en particular

del 80 % al 99 % en moles, de los grupos funcionales B son grupos carboxilato y del 1 % al 50 % en moles restante, en particular del 1 % al 20 % en moles, son grupos sulfonato.

Los grupos funcionales B pueden estar unidos al esqueleto de carbono de la cadena polimérica directamente o a través de un espaciador. Los espaciadores típicos son el alcanodiilo C_1-C_4, el fenileno y los grupos de la fórmula

*-C(O)-X'-Alk'-,

en la que X' representa O, NH o N(alquilo C_1-C_4), Alk' representa alquileno C_2-C_4, en particular 1,2-etanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,2-propanodiilo o 1-metil-1,2-propanodiilo y * significa el sitio de unión del espaciador a la columna vertebral del polímero. En una forma de realización preferente de la invención, el grupo B se une directamente, es decir, mediante un enlace simple, a la columna vertebral de carbono del polímero en peine.

Además de los grupos mencionados de la fórmula A y de los grupos funcionales B, el polímero en peine puede contener también grupos de la fórmula C

$$*\text{-U'-(C(O))}_{p\text{-X}}\text{''-(Alk)-O)}_q\text{-R}^a \qquad \text{C}$$

en la que U' tiene los significados dados para U, p representa 0 o 1, X" tiene los signficados dados para X, Alk" tiene el significado dado anteriormente para Alk, q representa un número entero cuyo valor medio, basado en el polímero en peine, está en el intervalo de 2 a 300, en particular en el intervalo de 10 a 250, en particular preferentemente en el intervalo de 20 a 200 y especialmente en el intervalo de 50 a 150 (media numérica), y R^a se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{10}, alquilcarbonilo C_1-C_{10}, bencilo o benzoilo. En la fórmula C, p representa especialmente 1. En particular, U' representa un enlace químico. X" representa el oxígeno en particular. R^a significa, en particular, alquilo C_1-C_4 y, específicamente, metilo. En cuanto a los significados preferentes de Alk", se aplica análogamente lo dicho con anterioridad para Alk.

En principio, los grupos poliéter A, pero también los grupos poliéter C dentro del polímero en peine, pueden ser iguales o diferentes con respecto al número de unidades repetitivas n o q en los grupos $(Alk\text{-}O)_n$ o $(Alk''\text{-}O)_q$, teniendo en cuenta que los grupos A y C o los grupos $(Alk\text{-}O)_n$ o $(Alk''\text{-}O)_q$ tienen una distribución de peso molecular y, en consecuencia, n y q representan valores medios (medias numéricas) de estas distribuciones de peso molecular. Por lo tanto, el término "igual" significa que la distribución del peso molecular de los grupos A y C, presentan cada uno de ellos un máximo. El término "diferente" significa, por lo tanto, que la distribución del peso molecular de los grupos A o C corresponde a varias distribuciones superpuestas y, por consiguiente, presentan varios máximos. Son preferentes los polímeros en peine en los que las distribuciones de peso molecular de los grupos A o, si están presentes, las distribuciones de peso molecular de los grupos A que son diferentes de las de los grupos C. En particular, se prefieren aquellos polímeros en peine en los que los promedios numéricos del peso molecular que debe asignarse a un máximo en cada caso difieren entre sí en al menos 130 Daltons y en particular en al menos 440 Daltons. En consecuencia, se prefieren los polímeros en peine que tienen al menos dos, por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o 6 tipos de grupos A diferentes (en adelante, grupos A1 y A2 o A1, A2 ... Ai; i un número entero, por ejemplo 3, 4, 5 o 6), en donde los respectivos valores medios n(A1) y n(A2) o n(Ai) difieren en un valor de al menos 3 y en particular de al menos 10. En consecuencia, también se prefieren los polímeros en peine con grupos de fórmula A y fórmula C, en los que los valores medios de n y q difieren en un valor de al menos 3 y en particular de al menos 10.

En los polímeros en peine usados según la invención, los grupos poliéter de la fórmula A y los grupos funcionales B están normalmente presentes en una relación molar A:B en el intervalo de 2:1 a 1:20, frecuentemente en el intervalo de 1,5:1 a 1:15, en particular en el intervalo de 1:1 a 1:10 y especialmente en el intervalo de 1:1,1 a 1:8 (promediado sobre la cantidad total de polímeros en peine). Si el polímero en peine tiene grupos poliéter de la fórmula C, la relación molar de los grupos poliéter de la fórmula A y C con respecto a los grupos funcionales B, es decir, la relación molar (A+C):B, está normalmente en el intervalo de 2:1 a 1:20, frecuentemente en el intervalo de 1,5:1 a 1:15, en particular en el intervalo de 1:1 a 1:10 y especialmente en el intervalo de 1:1,1 a 1:1 (promediado sobre la cantidad total de polímeros en peine).

Además de los grupos de fórmula A antes mencionados, los grupos funcionales B y los grupos C dado el caso presentes, el polímero en peine puede llevar en una menor medida también grupos funcionales C' en la columna vertebral de carbono. Entre ellos se encuentran, en particular, los grupos alcoxicarbonilo C_1-C_8, en los que el radical alcoxi puede llevar uno o más grupos hidroxi, grupos nitrilo y grupos de la fórmula Z, tal como se ha definido anteriormente.

La proporción de los grupos funcionales C', en relación con la cantidad total de los grupos funcionales A, B, dado el caso C y C', no superará preferentemente el 30 % en moles, en particular el 20 % en moles, y, si está presente, se encuentra normalmente en el intervalo del 1 % al 30 % en moles y en particular en el intervalo del 2 % al 20 % en moles. En una forma de realización preferente, el polímero en peine no tiene o tiene menos de un 2 % en moles, en particular menos de un 1 % en moles, de grupos funcionales C'.

En una realización preferente, el polímero en peine tiene del 5 % al 80 % en moles, en particular del 10 % al 60 % en moles, en cada caso basado en la cantidad total de los grupos funcionales A, B, C y, si se desea, los grupos C' de la fórmula C. En esta realización, la relación molar de las cadenas laterales A con respecto a los grupos C, es decir, la relación molar A:C está preferentemente en el intervalo de 1:10 a 20:1, en particular en el intervalo de 1:2 a 10:1. En otra forma de realización preferente de la invención, el polímero en peine no tiene o tiene menos del 5 % en moles, en particular menos del 1 % en moles, de grupos de la fórmula C', en cada caso basado en la cantidad total de grupos A, B, C y C'.

Además, el polímero en peine puede tener también residuos de hidrocarburos en la columna vertebral de carbono, por ejemplo, grupos alquilo C_1-C_4 o grupos fenilo. En una forma de realización preferente de la invención, la columna vertebral de carbono tiene grupos alquilo C_1-C_4, en particular grupos metilo en al menos uno de cada cuatro átomos de carbono de la cadena del polímero.

Además, se ha demostrado que es ventajoso que, por término medio (media numérica), al menos una de cada cuatro átomos de C de la columna vertebral del polímero y, en particular, al menos uno de cada tres átomos de C lleve un grupo de la fórmula A o dado el caso C o un grupo funcional B. Además, se ha comprobado que es ventajoso que al menos un átomo de carbono que no esté sustituido por un grupo A, B o dado el caso C esté dispuesto en promedio (media numérica) entre dos átomos de carbono de la columna vertebral del polímero que estén sustituidos por A, B o dado el caso C.

El peso molecular numérico medio (MN) de los polímeros en peine suele estar en el intervalo de 1000 a 200000. En cuanto al uso de polímeros en peine, se prefieren los que tienen un peso molecular medio de 5000 a 100000. El peso molecular numérico medio MN puede determinarse de la forma habitual mediante cromatografía de permeación en gel, tal como se explica en los ejemplos. Los valores K de los copolímeros obtenibles según la invención, determinados por el procedimiento dado a continuación, están generalmente en el intervalo de 10 a 100, preferentemente en el intervalo de 15 a 80 y en particular en el intervalo de 20 a 60.

Los polímeros en peine pueden usarse en forma de ácido libre o en forma de sus sales, por lo que en la forma de sal los grupos B pueden estar parcial o totalmente neutralizados. Si los polímeros en peine se usan en forma de sales, por razones de electroneutralidad tienen cationes como contraiones. Los cationes adecuados son cationes de metales alcalinos tales como Na+ y K+, cationes de metales alcalinotérreos tales como Mg++ y Ca++, e iones de amonio tales como NH4+, $[NR^bR^cR^dR^e]^+$ donde R^b es alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_2-C_4 y Rc, R^d y R^e se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_4 e hidroxialquilo C_2-C_4. Los contraiones preferentes son los cationes de metales alcalinos, especialmente Na+ y K+.

Los polímeros en peine según la invención pueden producirse por analogía con procedimientos conocidos para la producción de dichos polímeros en peine, por ejemplo, por analogía con los procedimientos descritos al principio en el estado de la técnica citado y por analogía con los procedimientos descritos en los documentos WO 01/40337, WO 01/40338, WO 01/72853 o WO 02/50160 a cuya divulgación se remite en el presente documento.

Procedimientos de fabricación adecuados son, en particular:

i) la copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados M que comprenden
   a) monómeros neutros monoetilénicamente insaturados M1 que tienen uno o dos grupos de la fórmula A, y
   b) monómeros monoetilénicamente insaturados M2 que tienen uno o dos grupos funcionales B,

ii) la homo- o copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados M, que comprende
   a) monómeros monoetilénicamente insaturados M3 que tengan un grupo de fórmula A y un grupo funcional B, y dado el caso
   b) monómeros monoetilénicamente insaturados M2 con uno o dos grupos funcionales B, y

iii) reacción polimérica análoga de homo- o copolímeros con una columna vertebral de carbono, que tienen grupos carboxilo libres o derivados que forman ésteres de grupos carboxilo, con alcoholes de la fórmula $HO\text{-}(Alk\text{-}O)_n\text{-}Y\text{-}Z$ o aminas de la fórmula $HNR\text{-}(Alk\text{-}O)_n\text{-}Y\text{-}Z$ en las que n, Alk, R, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente.

Los tres procedimientos de producción i), ii) y iii) conducen todos ellos a polímeros en peine según la invención, por lo que la estructura de los polímeros en peine así obtenidos depende naturalmente del respectivo procedimiento de producción seleccionado y de la cantidad y el tipo de productos de partida usados de manera conocida per se. Por ejemplo, en los polímeros en peine obtenibles según los procedimientos de producción i) y ii), el tipo y la cantidad de cadenas laterales A o de grupos funcionales B depende del tipo y de la cantidad relativa de los monómeros M1 y M2 o M1 y eventualmente M3 usados de manera conocida per se. A su vez, el peso molecular de los polímeros en peine puede ser controlado en los procedimientos de producción i) y ii) por las condiciones de reacción seleccionadas durante la polimerización, por ejemplo, por el iniciador usado,

los reguladores usados, la temperatura, el medio de reacción, la concentración de los monómeros, etc. de una manera conocida per se. En el caso de los polímeros en peine obtenibles por el procedimiento de producción iii), la estructura y el peso molecular están naturalmente determinados en gran medida por el homo o el copolímero usado y por los alcoholes HO-(Alk-$O_)_n$-Y-Z las aminas de la fórmula HNR-(Alk-$O_)$ -Y-Z usadas para la modificación.

Son preferentes según la invención los polímeros en peine obtenibles según el procedimiento i), que constituyen así un objeto particularmente preferente de la invención.

En el procedimiento de producción i), el tipo y la cantidad de monómeros M determinan el tipo y el número de cadenas laterales de la fórmula A.

Los monómeros M1 preferentes son aquellos en los que k en la fórmula A representa 1. Por lo tanto, los monómeros M1 preferentes se seleccionan entre los ésteres de los ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 insaturados y los diésteres de los ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 insaturados con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O_)_n$-Y-Z, en donde n, Alk, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, y las amidas de ácidos monoetilénicamente insaturados C_3-C_8-monocarboxílicos con aminas de la fórmula NHR-(Alk-$O_)_n$-Y-Z, en donde n, Alk, R, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente.

Los ésteres preferentes de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados son los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico.

Ejemplos de diésteres de ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados son los ésteres del ácido fumárico, del ácido itacónico y del ácido maleico.

Las amidas preferentes de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados son las amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico.

Además, son adecuados como monómeros M1 los éteres vinílicos, alílicos y metílicos de alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O_)_n$-Y-Z, en donde n, Alk, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente.

Preferentemente, los monómeros M1 comprenden al menos un 80 % en moles, en particular al menos un 90 % en moles, basado en la cantidad total de los monómeros M1, de ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, en particular ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico. En particular, los monómeros M1 se seleccionan entre los mencionados ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 insaturados, y específicamente entre los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico.

Los monómeros M2 incluyen:

M2a	ácidos monoetilénicos y dicarboxílicos insaturados con 3 o 4 a 8 átomos de C, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido isocrotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico y el ácido itacónico.
M2b	ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, preferentemente de 2 a 10 átomos de C, y sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos, tales como el ácido vinilsulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido 2-acriloxietanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, así como
M2b	ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados, preferentemente de 2 a 10 átomos de C, tales como el ácido vinilfosfónico, el ácido alilfosfónico, el ácido 2-acriloxietanofosfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico,
M2d	semiesteres de ácidos dicarboxílicos monoetílicos insaturados de 4 a 8 átomos de carbono, en particular semiesteres del ácido maleico, del ácido fumárico y del ácido itacónico con alcanoles C_1-C_{10}, en particular con alcanoles C_1-C_4, por ejemplo los ésteres monometílicos, monoetílicos o monobutílicos de estos ácidos, así como los monoésteres de estos ácidos con alcoholes de la fórmula HO(Alk"-$O)_q$-R^a, en los que q, Alk" y R^a tienen el significado indicado anteriormente,

y las sales de estos monómeros, especialmente sus sales de metales alcalinos.

Los monómeros M2 preferentes comprenden al menos el 50 % en moles, en particular al menos el 70 % en moles, basado en la cantidad total de monómeros M2, de ácidos monoetilénicamente insaturados mono y dicarboxílicos que tienen 3 y 4 a 8 átomos de carbono, respectivamente, y de manera particular preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico. En una forma de realización preferente, los monómeros M2 se seleccionan entre los ácidos monoetilénicamente insaturados mono y dicarboxílicos que tienen 3 y 4 a 8 átomos de carbono, respectivamente, en particular entre el ácido acrílico y el ácido metacrílico. En otra forma de realización de la invención, los monómeros M2 comprenden del 50 % al 99 % en moles, en particular del 70

% al 95 % en moles, basado en la cantidad total de los monómeros M2, de ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen 3 o de 4 a 8 átomos de carbono, y particularmente de manera preferente el ácido acrílico y el ácido metacrílico, así como del 1 % al 50 % en moles, en particular del 5 % al 35 % en moles, basado en la cantidad total de los monómeros M2, de ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados que tienen preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono.

Los monómeros M3 incluyen, en particular, semiesteres de ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-O)$_n$-Y-Z, en donde n, Alk, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, especialmente los semiesteres del ácido maleico, del ácido fumárico y del ácido itacónico.

Además, los monómeros M pueden comprender otros monómeros M4 y M5.

Los monómeros M4 son monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen uno o dos grupos de fórmula C y dado el caso un grupo funcional B. Entre ellos se encuentran los éteres vinílicos, alílicos y metílicos de los alcoholes de la fórmula HO(Alk"-O)$_q$-R^a, en la que q, Alk" y R^a tienen los significados indicados anteriormente, además de los ésteres de estos alcoholes con ácidos monocarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados así como los semiesteres y diésteres de estos alcoholes con ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados. Los monómeros M4 preferentes son ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, en particular el ácido acrílico y el ácido metacrílico, con alcoholes de la fórmula HO(Alk"-O)$_q$-R^a, en donde q, Alk" y R^a tienen los significados indicados anteriormente, así como diésteres de ácidos dicarboxílicos C4-C8 monoetílicos insaturados, en particular el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido citracónico y el ácido itacónico, con alcoholes de la fórmula HO(Alk"-O)$_q$-R^a. Los monómeros M4 particularmente preferentes son los ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, especialmente el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

Preferentemente, los monómeros M4 no constituyen más del 80 % en moles, en particular no más del 60 % en moles, sobre la base de la cantidad total de monómeros M. En una realización preferente de la invención, la proporción de monómeros M4 es del 5 % al 80 % en moles, en particular del 10 % al 60 % en moles, basada en la cantidad total de monómeros M en los procedimientos de producción i) o ii). En otra realización de la invención, su proporción de los monómeros M es menos del 5 % en moles, en particular menos del 1 % en moles. Con respecto a la relación molar de los monómeros M1 a M4 o de los monómeros M3 a M4, se aplica de forma análoga lo dicho anteriormente para la relación molar de los grupos funcionales A:C.

Los monómeros M5 incluyen los monómeros M5a, M5b, M5c, M5d y M5e:

M5a	ésteres alquílicos C_1-C_{10} y ésteres cicloalquílicos C_5-C_{10} de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, en particular el ácido acrílico y el ácido metacrílico, con alcanoles C_1-C_{10} o cicloalcanoles C_3-C_{10} tales como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-propilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de terc-butilo, el acrilato de n-hexilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de ciclohexilo y los correspondientes ésteres de ácido metacrílico, y los correspondientes ésteres de dialquilo C_1-C_{10} y ésteres de dicicloalquilo C_5-C_{10} de ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados;
M5b	ésteres de hidroxialquilo C_2-C_{10} de ácidos mono y di- carboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, en particular el ácido acrílico y el ácido metacrílico, tales como el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 3-hidroxipropilo, el acrilato de 4-hidroxibutilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato de 3-hidroxipropilo y el metacrilato de 4-hidroxibutilo,
M5c	nitrilos monoetilénicamente insaturados tales como el acrilonitrilo,
M5d	monómeros aromáticos de vinilo tales como el estireno y los toluenos de vinilo,
M5e	olefinas preferentemente con de 2 a 12 átomos de C tales como etileno, propeno, 1-buteno, isobuteno, 1-hexeno, diisobuteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, etc.

Los monómeros M5 preferentes son los monómeros M5b.

Preferentemente, los monómeros M5 no constituyen más del 30 % en moles, en particular no más del 20 % en moles, con respecto a la cantidad total de monómeros M. Si se desea, su proporción suele ser del 1 % al 30 % en moles, en particular del 5 % al 20 % en moles, de los monómeros M en los procedimientos de producción i) o ii). En particular, su proporción en los monómeros M es inferior al 5 % en moles, especialmente inferior al 1 % en moles.

En el procedimiento i), la relación molar de las cadenas laterales A con respecto a los grupos funcionales B, dado el caso C y C', suele obtenerse directamente de la relación molar de los monómeros M1 con respecto a

los monómeros M2 o de la relación molar de los monómeros M1:M2:M4:M5. En consecuencia, la relación molar M1:M2 o (M1+M4):M2 en el caso de los ácidos monovalentes suele estar en el intervalo de 2:1 a 1:20, en particular en el intervalo de 1:1 a 1:10 y especialmente en el intervalo de 1:1,1 a 1:8. Si los monómeros M en el procedimiento de producción i) comprenden monómeros M2 con más de un grupo ácido o monómeros M3, la relación molar de los monómeros se obtiene en consecuencia.

De manera correspondiente, la cantidad de monómeros M1 en el procedimiento de producción i) es normalmente del 5 % al 65 % en moles, en particular del 10 % al 50 % en moles, y la cantidad de monómeros M2 es del 35 % al 95 % en moles, en particular del 50 % al 90 % en moles, en donde la proporción de cualquier otro monómero M3 o M5 puede ser de hasta el 30 % en moles, en particular de hasta el 20 % en moles, y la proporción de los monómeros M4 puede ser de hasta el 80 % en moles, en particular de hasta el 60 % en moles, por ejemplo del 5 % al 80 % en moles, en particular del 10 % al 60 % en moles, en cada caso basado en el número total de moles de los monómeros M, entendiéndose que los números de moles de todos los monómeros M suman el 100 % en moles, a menos que se indique lo contrario.

En el procedimiento ii), la relación molar de las cadenas laterales A con respecto a los grupos funcionales B se obtiene de manera análoga al procedimiento i) a partir de la relación molar de los monómeros M3 con respecto a los monómeros M2 o M1 o M4 dado el caso usados. Lo mismo ocurre con la relación entre la proporción molar de las cadenas laterales A y las cadenas laterales C o con los grupos funcionales B.

Por consiguiente, la cantidad de monómeros M3 en el procedimiento de producción ii) es normalmente del 40 % al 100 % en moles, en particular del 50 % al 95 % en moles, y la cantidad de monómeros M2 es del 0 % al 60 % en moles, en particular del 5 % al 50 % en moles, siendo posible que el número de moles de cualquier otro monómero M2 o M5 sea de hasta el 30 % en moles, en particular de hasta el 20 % en moles, y que la proporción de monómeros M4 sea de hasta el 80 % en moles, en particular de hasta el 60 % en moles, por ejemplo del 5 % al 80 % en moles, en particular del 10 % al 60 % en moles, en cada caso basado en el número total de moles de monómeros M, entendiéndose que los números de moles de todos los monómeros M suman en total el 100 % en moles, a menos que se indique lo contrario.

Además, para aumentar el peso molecular de los polímeros, puede ser útil llevar a cabo la polimerización de los monómeros M en presencia de pequeñas cantidades de monómeros polietilénicamente insaturados que tengan, por ejemplo, 2, 3 o 4 dobles enlaces polimerizables (reticulantes). Son ejemplos los diésteres y triésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular los bisacrilatos y trisacrilatos de dioles o polioles con 3 o más grupos OH, por ejemplo los bisacrilatos y los bimetacrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol o polietilenglicoles. Dichos reticulantes se usan, si se desea, en una cantidad que suele oscilar entre el 0,01 % y el 5 % en peso en función de la cantidad total de monómeros M a polimerizar. Preferentemente, se usa menos del 0,01 % en peso y, en particular, no se usan monómeros reticulantes.

La polimerización de los monómeros M suele tener lugar en presencia de compuestos formadores de radicales, los llamados iniciadores. Los compuestos de este tipo se usan habitualmente en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 15 % en peso, en particular del 0,2 % al 8 % en peso, basado en los monómeros a polimerizar. En el caso de los iniciadores formados por varios componentes (sistemas de iniciadores, por ejemplo, en el caso de los sistemas de iniciadores redox), las datos sobre el peso anteriores se refieren a la suma de los componentes.

Iniciadores adecuados son, por ejemplo, peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, además de peroxodisulfatos, percarbonatos, ésteres de peróxido, peróxido de hidrógeno y compuestos azoicos. Ejemplos de iniciadores son el peróxido de hidrógeno, el peroxidicarbonato de diciclohexilo, el peróxido de diacetilo, el peróxido de di-terc-butilo, el peróxido de diamilo, el peróxido de dioctanoilo, el peróxido de didecanoilo, el peróxido de dilauroilo, el peróxido de dibenzoilo, el peróxido de bis(o-toluilo), el peróxido de succinilo, el peróxido de metil-etil-cetona, el peróxido de di-terc-butilhidroperóxido de butilo, peróxido de acetilacetona, peracetato de butilo, permaleinato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, perneodecanoato de terc-butilo, tert-perpivalato de amilo, perpivalato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; además peroxodisulfato de litio, sodio, potasio y amonio, azoiniciadores 2,2'-azobis-isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(-2-hidroxietil)propionamida, 1,1'-azobis(1-ciclohexanecarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiroamidina) dihidrocloruro y 2,2'-azobis(2-amidinopropano) dihidrocloruro. así como los sistemas de iniciadores redox que se explican a continuación.

Los sistemas de iniciadores redox contienen al menos un compuesto que contiene peróxido en combinación con un coiniciador redox, por ejemplo, un compuesto de azufre reductor, por ejemplo, bisulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitos y tetrationatos de metales alcalinos o de compuestos de amonio. Así, pueden usarse combinaciones de peroxodisulfatos con hidrosulfitos de metales alcalinos o de amonio, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio y disulfito de amonio. La cantidad de compuesto que contiene peróxido respecto al coiniciador redox es de 30:1 a 0,05:1.

Los iniciadores pueden usarse solos o mezclados entre sí, por ejemplo, mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio.

Los iniciadores pueden ser tanto solubles en agua como insolubles o solo ligeramente solubles en agua. Para la polimerización en medio acuoso, se prefieren los iniciadores solubles en agua, es decir, iniciadores que son solubles en el medio de polimerización acuoso en la concentración que se suele usar para la polimerización. Entre ellos se encuentran los peroxodisulfatos, los iniciadores azoicos con grupos iónicos, los hidroperóxidos orgánicos con hasta 6 átomos de C, el hidroperóxido de acetona, el hidroperóxido de metil etil cetona y el peróxido de hidrógeno, así como los iniciadores redox antes mencionados. En una realización particularmente preferente de los procedimientos de polimerización i) o ii), el iniciador usado comprende al menos un peroxodisulfato, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio.

En combinación con los iniciadores o los sistemas iniciadores redox, se pueden usar catalizadores de metales de transición adicionales, por ejemplo, sales de hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio y manganeso. Las sales adecuadas son, por ejemplo, sulfato de hierro (II), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II) o cloruro de cobre (I). En relación con los monómeros, la sal reductora de metal de transición se usa en una concentración de 0,1 ppm a 1000 ppm. Por ejemplo, se pueden usar combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro (II), como por ejemplo del 0,5 % al 30 % de peróxido de hidrógeno y de 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.

En la polimerización de los monómeros M en disolventes orgánicos también se pueden usar de manera conjunta co-iniciadores redox y/o catalizadores de metales de transición en combinación con los iniciadores mencionados, por ejemplo, benzoína, dimetilanilina, ácido ascórbico, así como complejos de metales pesados solubles en disolventes orgánicos, tales como cobre, cobalto, hierro, manganeso, níquel y cromo. Las cantidades de coiniciadores redox o catalizadores de metales de transición que se suelen usar son de aproximadamente 0,1 a 1000 ppm, en función de las cantidades de monómeros usadas.

Para controlar el peso molecular medio de los polímeros en peine obtenibles según la invención, a menudo es conveniente realizar la polimerización de los monómeros M en presencia de reguladores. Para ello pueden usarse reguladores comunes, en particular compuestos que contengan grupos SH orgánicos, en particular compuestos que contengan grupos SH solubles en agua, tales como el 2-mercaptoetanol, el 2-mercaptopropanol, el ácido 3-mercaptopropiónico, la cisteína, la N-acetilcisteína, además de compuestos de fósforo(III) o de fósforo(I), tales como los hipofosfitos de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, el hipofosfito de sodio, así como los hidrosulfitos, como el hidrosulfito de sodio. Los reguladores de la polimerización se usan generalmente en cantidades del 0,05 al 10 % en peso, en particular del 0,1 % al 2 % en peso, basado en los monómeros M. Los reguladores preferentes son los citados compuestos portadores de grupos SH, en particular los compuestos portadores de grupos SH solubles en agua, tales como el 2-mercaptoetanol, el 2-mercaptopropanol, el ácido 3-mercaptopropiónico, la cisteína y la N-acetilcisteína. En el caso de estos compuestos, ha resultado especialmente útil usarlos en una cantidad del 0,05 % al 2 % en peso, en particular del 0,1 % al 1 % en peso, basado en los monómeros. Los compuestos de fósforo(III) y de fósforo(I) antes mencionados, así como los sulfitos de hidrógeno, se usan normalmente en cantidades mayores, por ejemplo, del 0,5 % al 10 % en peso y, en particular, del 1 % al 8 % en peso, en función de los monómeros que se van a polimerizar. El peso molecular medio también puede verse influido por la elección de un disolvente adecuado. Así, la polimerización en presencia de diluyentes con átomos de H benzílicos o alílicos conduce a una reducción del peso molecular medio por transferencia de cadena.

La polimerización de los monómeros puede llevarse a cabo según los procedimientos habituales de polimerización, incluyendo la polimerización en solución, precipitación, suspensión o sustancia. El procedimiento preferido es la polimerización en solución, es decir, la polimerización en disolventes o en diluyentes.

Los disolventes o los diluyentes adecuados incluyen tanto disolventes apróticos, como por ejemplo los aromáticos mencionados anteriormente, tales como el tolueno, el o-xileno, el p-xileno, el cumeno, el clorobenceno, el etilbenceno, las mezclas técnicas de alquil aromáticos, los alifáticos y los cicloalifáticos, como el ciclohexano y las mezclas técnicas de alifáticos, las cetonas, como la acetona, la ciclohexanona y la metil etil cetona, los éteres, como el tetrahidrofurano, el dioxano, el éter dietílico, el éter de tert-butilmetilo, y ésteres alquílicos C_1-C_4 de ácidos carboxílicos C_1-C_4 alifáticos tales como el éster metílico del ácido acético y el éster etílico del ácido acético, además de disolventes próticos tales como los glicoles y derivados del glicol, los polialquilenglicoles y sus derivados, los alcanos C_1-C_4, por ejemplo n-propanol, n-butanol, isopropanol, etanol o metanol, así como el agua y las mezclas de agua con los alcanos C_1-C_4 tales como las mezclas de isopropanol/agua. Preferentemente, el procedimiento de copolimerización según la invención se lleva a cabo en agua o en una mezcla de agua con hasta un 60 % en peso de alcanos C_1-C_4 o glicoles como disolvente o diluyente. Se prefiere especialmente el agua como único disolvente.

La polimerización de los monómeros M se lleva a cabo preferentemente con una exclusión sustancial o completa de oxígeno, preferentemente en una corriente de gas inerte, por ejemplo una corriente de nitrógeno.

El procedimiento de polimerización de los monómeros M puede llevarse a cabo en los aparatos habituales para los procedimientos de polimerización. Entre ellos se encuentran las calderas agitadoras, las cascadas de calderas agitadoras, los autoclaves, los reactores tubulares y las amasadoras.

La polimerización de los monómeros M suele tener lugar a temperaturas comprendidas entre 0 °C y 300 °C, preferentemente entre 40 °C y 120 °C. El tiempo de polimerización suele estar en el intervalo de 0,5 h a 15 h y en particular en el intervalo de 2 h a 6 h. La presión que prevalece durante la polimerización es de importancia secundaria para el éxito de la polimerización y suele estar en el intervalo de 800 mbar a 2 bar y a menudo a presión ambiente. Si se usan disolventes volátiles o monómeros volátiles, la presión también puede ser mayor.

Para más detalles sobre el procedimiento de polimerización, se hace referencia a los documentos EP-A 560 602, EP-A 734 359, EP-A 799 807, EP-A 994 290, WO 01/40337, WO 01/40338 y PCT/EP 2005/009466. Las condiciones de polimerización allí descritas pueden usarse de manera análoga para producir los polímeros en peine de la invención.

En el caso de los monómeros M2, M4 y M5 se trata de compuestos conocidos, la mayoría de los cuales están disponibles comercialmente.

Los monómeros M1 y M3, respectivamente, ya se han descrito parcialmente en el estado de la técnica, pero los monómeros M1 y M3, respectivamente, en los que n en el grupo A representa en promedio un número en el intervalo de 10 a 300, en particular en el intervalo de 20 a 200, más particularmente en el intervalo de 50 a 200, y más particularmente en el intervalo de 50 a 150, y en los que al menos el 90 % en moles de las unidades repetitivas Alk-O en el grupo A representan CH_2CH_2O, son novedosos y constituyen otro objeto de la presente invención. Su producción puede llevarse a cabo de forma análoga a los procedimientos conocidos de la técnica previo. En cuanto a la disposición estadística y en bloque de las diferentes unidades Alk-O, se aplica lo dicho anteriormente para el grupo A.

Los monómeros preferentes M1, en los que k en la fórmula A representa 1, pueden prepararse por esterificación de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados o ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O)_n$-Y-Z, en donde n, Alk, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, o por amidación de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados con aminas de la fórmula NHR-(Alk-$O)_n$-Y-Z , en donde n, Alk, R, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente. En lugar de los ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 o los ácidos dicarboxílicos C_4-C_8, también pueden usarse derivados de estos ácidos que formen ésteres o amidas, en particular los anhídridos de los ácidos. Tales procedimientos son conocidos en el estado de la técnica.

Por ejemplo, la preparación de ésteres de los ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 o los ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O)_n$-Y-Z puede lograrse mediante

a) Esterificación catalizada por ácido de los ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 o los ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O)_n$-Y-Z , por ejemplo por analogía con los procedimientos descritos en los documentos DE-A 2516933, EP-A 884 290, EP-A 989 108, EP-A 989 109, WO 01/40337, WO 01/40338 y WO 02/50160;

b) Transesterificación de los mono- o diésteres de alquilo C_1-C_4 monoetilénicamente insaturados de los ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 o los ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O)_n$-Y-Z en presencia de catalizadores de transesterificación básicos o ácidos por analogía con el procedimiento descrito en los documentos DE-A 19602035, US 5.037.978, EP-A 799 807 o bajo catálisis enzimática según el procedimiento descrito en el documento EP-A 999 229,

c) Reacción de anhídridos de los ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 o los ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O)_n$-Y-Z, por ejemplo por analogía con el procedimiento descrito en el documento WO 01/74736 o en la solicitud anterior PCT/EP 2005/009466 por lo que, desviándose de los procedimientos allí descritos, se puede prescindir en algunos casos de la adición de una base.

La preparación de amidas de los ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados con aminas de la fórmula HNR-(Alk-$O)_n$-Y-Z puede llevarse a cabo de forma análoga a las reacciones de amidación conocidas mediante la amidación de los ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados o de sus derivados formadores de amida, talescomo cloruros de ácido, anhídridos de ácido o ésteres de alquilo C_1-C_4, con aminas.

La preparación de éteres o aminas etilénicamente insaturados, es decir, monómeros M1 con un grupo A, en el que k = 0, puede llevarse a cabo por eterificación o vinilación de alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O)_n$-Y-Z o por alquenilación o formación de enamina de aminas de la fórmula HNR-(Alk-$O)_n$-Y-Z en analogía con los procedimientos estándar de la técnica anterior.

Los monómeros M3 pueden prepararse de forma análoga a los procedimientos descritos para los monómeros M1. En particular, los monómeros preferentes M3 se preparan haciendo reaccionar anhídridos de ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O_{)n}$-Y-Z en condiciones que conducen a la formación de monoésteres.

Según una forma de realización preferente de la invención, la preparación de los monómeros M1 particularmente preferentes se lleva a cabo haciendo reaccionar anhídridos de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, en particular anhídrido de ácido acrílico o anhídrido de ácido metacrílico, con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O_{)n}$-Y-Z. A diferencia de los procedimientos conocidos de la técnica anterior, este procedimiento conduce a rendimientos particularmente buenos cuando se usan alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O_{)n}$-Y-Z.

En este caso, ha resultado ser ventajoso usar el anhídrido de manera equimolar o en un ligero exceso, que preferentemente no superará el 10 % en moles, frecuentemente el 9,5 % en moles, preferentemente el 9 % en moles, en particular el 8,5 % en moles, y especialmente el 8 % en moles, en relación con 1 mol de alcohol, es decir, la cantidad de anhídrido no suele ser superior a 1,095 moles, preferentemente no más de 1,095 moles, y especialmente no más de 1,085 moles, por mol de alcohol. es decir, la cantidad de anhídrido no suele ser superior a 1,095 moles, preferentemente no más de 1,09 moles, en particular no más de 1,085 mol y especialmente no más de 1,08 mol por mol de alcohol. Preferentemente, se usan al menos 1,005 moles, en particular al menos 1,01 moles y especialmente preferentemente al menos 1,02 moles de anhídrido por mol de alcohol.

En una forma de realización de la invención, la reacción del anhídrido con el alcohol tiene lugar en ausencia de una base, en particular cuando el heterociclo de nitrógeno Z es un radical básico. En otra forma de realización de la invención, la reacción del anhídrido con el alcohol se lleva a cabo en presencia de una base. Las bases preferentes son las que no son solubles o son poco solubles en alcohol a 90 °C, es decir, la solubilidad de la base en el alcohol a 90 °C no es superior a 10 g/l y, en particular, no es superior a 5 g/l.

Ejemplos de tales bases son los hidróxidos, óxidos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de cationes metálicos monovalentes o divalentes, especialmente de elementos del primer y segundo grupo principal de la tabla periódica, es decir es decir, de Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+, Be2+, Mg2+, Ca2+, Sr2+ y Ba2+ así como de cationes de metales de transición mono o divalentes como Ag+, Fe2+, Co2+, Ni2+, Cu2+, Zn2+, Cd2+, Sn2+, Pb2+, Ce2+. Se prefieren los hidróxidos, óxidos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos, así como de Zn2+ y, especialmente, de Mg2+ o Ca2+ y, de manera particularmente preferente, de Na+ o K+. Entre ellos, se prefieren los hidróxidos y carbonatos de estos iones metálicos, en particular los carbonatos de metales alcalinos y los hidróxidos de metales alcalinos, y especialmente el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el hidróxido de potasio y el hidróxido de sodio. El hidróxido de litio y el carbonato de litio también son especialmente adecuados. La base se usa preferentemente en una cantidad de 0,05 a 0,5 equivalentes de base y, en particular, en una cantidad de 0,1 a 0,4 equivalentes de base, basada en el alcohol, por lo que cantidades mayores de base, por ejemplo hasta 1 equivalente de base, no suelen ser desventajosas. Hay que tener en cuenta que para los hidróxidos y los carbonatos de hidrógeno, los equivalentes de base corresponden a los equivalentes molares usados, mientras que 1 equivalente molar de un carbonato u óxido corresponde a 2 equivalentes de base en cada caso.

La reacción del anhídrido con el alcohol se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el intervalo de 0 °C y 150 °C, en particular en el intervalo de 20 °C a 130 °C y especialmente preferentemente en el intervalo de 50 °C y 100 °C. La presión que prevalece durante la reacción es de importancia secundaria para el éxito de la misma y suele estar en el intervalo de 800 mbar a 2 bares y a menudo a presión ambiente. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte. La reacción del anhídrido con el compuesto P puede llevarse a cabo en todos los aparatos habituales para este tipo de reacciones, por ejemplo, en una caldera agitadora, en cascadas de calderas agitadoras, autoclaves, reactores tubulares o amasadoras.

Preferentemente**,** la reacción del anhídrido con el alcohol se lleva a cabo hasta alcanzar una conversión del alcohol usado de al menos el 80 %, en particular de al menos el 90 % y, particularmente, de al menos el 95 %. Los tiempos de reacción necesarios para ello no suelen superar las 5 horas y a menudo son inferiores a las 4 horas. La conversión puede seguirse mediante espectroscopia de RMN de ^{1}H de la mezcla de reacción, preferentemente en presencia de un ácido fuerte, tal como el ácido trifluoroacético.

La reacción del anhídrido con el alcohol puede llevarse a cabo a granel, es decir, sin añadir disolventes, o en disolventes o diluyentes inertes. Los disolventes inertes suelen ser compuestos apróticos. Los disolventes inertes pueden incluir hidrocarburos aromáticos halogenados como el tolueno, el o-xileno, el p-xileno, el cumeno, el clorobenceno, el etilbenceno, mezclas técnicas de alquil aromáticos, hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos como hexano, heptano, octano, isooctano, ciclohexano, cicloheptano, mezclas alifáticas técnicas, además cetonas como la acetona, la metil etil cetona, la ciclohexanona, además éteres como el tetrahidrofurano, el dioxano, el éter dietílico, el éter tert-metilbutílico, así como mezclas de los disolventes

mencionados, tales como el tolueno/hexano. Preferentemente, no se usa ningún disolvente o solo se usan cantidades muy pequeñas de disolvente, normalmente menos del 10 % en peso, basado en los materiales de entrada, es decir, en sustancia.

Se ha encontrado ventajoso llevar a cabo la reacción del anhídrido con el alcohol en un medio de reacción que contenga menos del 0,2 % en peso y, en particular, menos de 1000 ppm de agua (determinada por titulación de Karl Fischer). El término "medio de reacción" se refiere a la mezcla de los reactivos con la base y con cualquier disolvente e inhibidor usado. En el caso de las materias primas que contienen humedad, se ha demostrado que es útil eliminar el agua antes de la reacción, por ejemplo, por destilación, y especialmente por destilación con la adición de un disolvente orgánico que forma un azeótropo de bajo punto de ebullición con el agua. Ejemplos de disolventes de este tipo son los disolventes aromáticos mencionados anteriormente, tales como el tolueno, el o-xileno, el p-xileno, el cumeno, el benceno, el clorobenceno, el etilbenceno y las mezclas aromáticas técnicas, además de los disolventes alifáticos y cicloalifáticos, tales como el hexano, el heptano, el ciclohexano, así como las mezclas alifáticas técnicas y las mezclas de los disolventes mencionados.

Para la reacción, se suele proceder haciendo reaccionar la mezcla de reacción que contiene el alcohol, el anhídrido y la base, y dado el caso el disolvente y dado el caso el inhibidor, en un recipiente de reacción adecuado a las temperaturas indicadas anteriormente. Preferentemente, se disponen el alcohol y la base y, si es necesario, el disolvente y se añade el anhídrido. Preferentemente, el anhídrido se añade a la temperatura de reacción.

Si las materias primas contienen agua, es preferible eliminar el agua antes de añadir el anhídrido. Por ejemplo, se puede proceder de forma que el alcohol y, si es necesario, la base, así como, si es necesario, el disolvente, se coloquen en un recipiente de reacción, luego se elimine la humedad presente de la forma descrita anteriormente y, a continuación, se añada el anhídrido, preferentemente a la temperatura de reacción.

Además, para evitar una polimerización incontrolada, se ha demostrado que es útil llevar a cabo la reacción del anhídrido con el alcohol en presencia de un inhibidor de la polimerización. Los inhibidores de la polimerización adecuados son los conocidos para este tipo de reacciones, en particular los fenoles tales como la hidroquinona, el monometiléter de hidroquinona, especialmente los fenoles con impedimentos estéricos tales como el 2,6-di-tert-butilfenol o el 2,6-di-tert-butil-4-metilfenolbutil-4-metilfenol, tiazinas como la fenotiazina o el azul de metileno, sales de cerio (III) como el acetato de cerio (III) y nitroxidos, en particular nitroxidos con impedimentos estéricos, es decir, nitroxidos de aminas secundarias que llevan cada una 3 grupos alquilo en los átomos de C adyacentes al grupo nitroxido, estando 2 de estos grupos alquilo, en particular los que no están en el mismo átomo de C, unidos al átomo de nitrógeno del grupo nitroxido o al átomo de carbono al que están unidos forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros, como por ejemplo en el 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO) o el 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (OH-TEMPO), mezclas de los inhibidores mencionados, mezclas de los inhibidores mencionados con oxígeno, por ejemplo en forma de aire y mezclas de mezclas de los inhibidores antes mencionados con oxígeno, por ejemplo, en forma de aire. Los inhibidores preferentes son los antes mencionados nitroxidos estéricamente obstaculizados, los compuestos de cerio(III) y los fenoles estéricamente obstaculizados y las mezclas de los mismos entre sí, así como las mezclas de dichos inhibidores con oxígeno y las mezclas de las mismas con oxígeno, por ejemplo en forma de aire. Los sistemas inhibidores que comprenden al menos un nitróxido estéricamente impedido y otro componente seleccionado entre un fenol estéricamente impedido y un compuesto de cerio (III) son particularmente preferentes, así como las mezclas de los mismos con oxígeno, por ejemplo en forma de aire. La cantidad de inhibidor puede ser de hasta el 2 % en peso, basado en la cantidad total de anhídrido + alcohol. Los inhibidores se usan ventajosamente en cantidades de 10 ppm a 1000 ppm, basado en la cantidad total de anhídrido + alcohol. En el caso de las mezclas de inhibidores, estas cifras se refieren a la cantidad total de componentes, a excepción del oxígeno.

La reacción del alcohol con el anhídrido de un ácido monocarboxílico C_3-C_8 monoetilénicamente insaturado conduce naturalmente, en primer lugar, a una mezcla del éster con el monocarboxílico C_3-C_8 monoetilénicamente insaturado usado y, dado al caso, a residuos de exceso de anhídrido y de alcohol no reaccionado.

Sin embargo, el exceso de anhídrido no suele superar el 10 % en peso, y en particular no más del 5 % en peso, de la cantidad de anhídrido usada originalmente. Ha demostrado ser eficaz para destruir cualquier anhídrido que pueda estar presente al reaccionar con el agua. La proporción de alcohol sin reaccionar es preferentemente de no más del 10 % en peso y en particular de no más del 5 % en peso de la cantidad de alcohol usada.

Para separar el alcohol del ácido monocarboxílico C_3-C_8 monoetilénicamente insaturado formado en la reacción, este último puede, en principio, eliminarse por destilación o por otros medios, por ejemplo, por extracción del ácido. También es posible aislar el éster, por ejemplo, mediante la cristalización del éster de un medio acuoso, dejando el ácido y cualquier anhídrido presente en el licor madre. Sin embargo, por regla general, no se llevará a cabo el aislamiento o la separación del éster. Más bien, la mezcla de éster con ácido monocarboxílico C_3-C_8 monoetilénicamente insaturado, dado el caso con la adición de otros monómeros M2 y

dado el caso otros monómeros insaturados etilénicamente M3, M4 y/o M5, se somete preferentemente a una copolimerización por radicales libres.

De manera análoga, los monómeros M1 o M3 producidos por esterificación según el procedimiento a) o por transesterificación según el procedimiento b) también pueden usarse directamente, es decir, sin aislamiento o purificación previos, en la posterior polimerización de los monómeros M.

Siempre que la polimerización de los monómeros M se lleve a cabo como polimerización en solución en agua, para muchas aplicaciones no es necesaria la eliminación del agua. Además, el aislamiento del polímero obtenido según la invención puede llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo, secando por aspersión la mezcla de polimerización. Si la polimerización se lleva a cabo en un disolvente volátil de vapor de agua o en una mezcla de disolventes, el disolvente puede eliminarse introduciendo vapor de agua, lo que da lugar a una solución o una dispersión acuosas del polímero en peine.

Preferentemente, los polímeros en peine se obtienen en forma de dispersión o de solución acuosas. El contenido de sólidos es preferentemente del 10 % al 80 % en peso, en particular del 30 % al 65 % en peso.

Otra forma de realización de la invención se refiere a polímeros en peine obtenibles según el procedimiento de producción iii). En este procedimiento, un homopolímero o un copolímero con una columna vertebral de carbono, que tiene grupos carboxilo libres o derivados formadores de ésteres de grupos carboxilo en la columna vertebral de carbono, se hace reaccionar con alcoholes de la fórmula HO-(Alk-$O_{)n}$-Y-Z o aminas de la fórmula HNR-(Alk-$O_{)n}$-Y-Z en el sentido de una reacción análoga a la de los polímeros. Los procedimientos para la conversión de polímeros análogos de homo- o copolímeros que tienen grupos carboxilo libres o derivados formadores de ésteres de grupos carboxilo son conocidos en la técnica anterior, por ejemplo en los documentos US 5.840.114, US 5.728.207, WO 98/31643 y WO 01/72853. Los procedimientos allí descritos pueden usarse de forma análoga para la producción de los polímeros en peine según la invención.

Los polímeros con grupos carboxílicos libres o derivados formadores de ésteres de grupos carboxílicos libres, en particular grupos anhídridos, son, por ejemplo, homo- y copolímeros de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 y/o ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, por ejemplo homo- y copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico. Estos polímeros pueden contener otros monómeros M2, por ejemplo monómeros portadores de grupos de ácido sulfónico como el ácido vinilsulfónico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido metalilsulfónico o sus sales de metales alcalinos o de amonio, pero también monómeros M4 y/o M5, por ejemplo monómeros vinilaromáticos u olefinas, polimerizados en.

Los polímeros adecuados que contienen grupos carboxilo son, en particular, copolímeros que consisten en

- del 5 % al 100 % en peso, en particular del 50 % al 100 % en peso, de al menos un ácido monocarboxílico C_3-C_8 y/o ácido dicarboxílico C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, en particular el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico o el anhídrido maleico o sus mezclas;
- del 0 % a 95 % en peso, en particular del 0 % a 50 % en peso, de ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, tal como el ácido vinilsulfónico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido metalsulfónico y/o sus sales de metales alcalinos o de amonio
- y de 0 % a 95 % en peso, en particular del 0 % a 50 % en peso, de uno o más ésteres de ácido monocarboxílico C_3-C_8 y/o ácido dicarboxílico C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados, por ejemplo, ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico o ésteres maleicos de alcoholes monohídricos que tengan de 1 a 8 átomos de carbono en la molécula.

Los polímeros particularmente preferentes que contienen grupos carboxilo son los homopolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico, los copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico, los copolímeros de ácido metacrílico y ácido vinilsulfónico, los copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, copolímeros de ácido metacrílico y ácido maleico, copolímeros de ácido acrílico y un éster de un ácido carboxílico monoetílico insaturado, copolímeros de ácido metacrílico y un éster de un ácido carboxílico monoetílico insaturado, y las sales de metales alcalinos o de amonio de dichos copolímeros.

En particular, se prefieren los polímeros que contienen un grupo carboxilo que se obtienen mediante polimerización por radicales libres de los monómeros mencionados en presencia de uno de los reguladores de peso molecular mencionados, especialmente los que se obtienen mediante polimerización de radicales libres en solución acuosa en presencia de al menos un 4 % en peso, basado en los monómeros usados en la polimerización, de un compuesto de azufre soluble en agua en el que el azufre tiene el número de oxidación +4. Los compuestos de azufre solubles en agua de este tipo son, por ejemplo, el dióxido de azufre, el ácido sulfuroso, las sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de amonio del ácido sulfuroso o del ácido divalente, el sulfóxido de formaldehído de sodio, de potasio, de calcio o de amonio, los sulfitos de dialquilo o sus mezclas. De estos compuestos, se usan especialmente el sulfito de potasio, de amonio o de calcio, el

disulfito de sodio, de potasio, de calcio o de amonio, el hidrosulfito de sodio, de potasio, de calcio o de amonio o sus mezclas. Para más detalles sobre la polimerización, se hace referencia al documento WO 01/72853.

El peso molecular (número medio) de estos polímeros está normalmente en el intervalo de 500 a 100000, preferentemente en el intervalo de 1000 a 50000. Se prefieren especialmente los homopolímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico o los copolímeros de ácido metacrílico y de ácido acrílico.

Ejemplos específicos de polímeros que contienen grupos ácidos (los porcentajes significan % en peso) son:

Ácido poliacrílico con peso molecular 2000,
Ácido poliacrílico con un peso molecular de 4000,
Ácido poliacrílico con un peso molecular de 8000,
Ácido poliacrílico con un peso molecular de 20000,
Copolímero del 70 % de ácido acrílico y 30 % de ácido maleico con un peso molecular de 70000,
Copolímero del 50 % de ácido acrílico y 50 % de ácido maleico con un peso molecular de 5000,
Copolímero del 70 % de ácido metacrílico y 30 % de ácido maleico con un peso molecular de 5000,
Copolímero del 70 % de ácido acrílico y 30 % de ácido metacrílico con un peso molecular de 10000,
Copolímero del 90 % de ácido acrílico y 10 % de ácido vinil sulfónico con un peso molecular de 10000,
Copolímero del 50 % de ácido acrílico y 50 % de ácido metacrílico con un peso molecular de 6000,
Copolímero del 20 % de ácido acrílico y 80 % de ácido metacrílico con un peso molecular de 5000,
Copolímero del 80 % de ácido acrílico y 20 % de ácido metacrílico con un peso molecular de 4000,
Terpolímero del 40 % de ácido acrílico, 40 % de ácido metacrílico y 20 % de ácido maleico con un peso molecular de 5000.

Los pesos molares indicados aquí son, en cada caso, el peso molecular numéricamente medio.

La reacción de los polímeros que contienen grupos carboxilo con los alcoholes o las aminas puede tener lugar en presencia o en ausencia de catalizadores. Por ejemplo, se usan como catalizadores oxoácidos fuertes como el ácido sulfúrico, el ácido p-toluenosulfónico, el ácido bencenosulfónico, el ácido metanosulfónico, el ácido fosfórico, el ácido fosforoso o los ácidos hidrohalógenos tales como el ácido clorhídrico. Si se usa un ácido que actúa como catalizador en la reacción, las cantidades son de hasta el 10 % en peso, preferentemente hasta el 5 % en peso, basándose en la cantidad total de polímeros y alcoholes o aminas que contienen grupos carboxilo.

La relación en peso en la que reaccionan el polímero que contiene un grupo carboxilo y los alcoholes o la amina puede oscilar entre 99:1 y 1:99 y, preferentemente, está en el intervalo de 1:1 a 5:95 y, más preferentemente, en el intervalo de 3:7 a 1:9 reaccionados.

La reacción se lleva a cabo, por ejemplo, añadiendo un ácido que actúe como catalizador y el alcohol o la amina a las soluciones acuosas del polímero, si es necesario, y destilando el agua. La destilación del agua de la mezcla suele realizarse a presión atmosférica, pero también puede realizarse al vacío. A menudo es ventajoso que se haga pasar una corriente de gas a través de la mezcla de reacción durante la destilación para eliminar más rápidamente el agua y otros componentes volátiles. Se puede usar aire, nitrógeno o vapor de agua como flujo de gas. Sin embargo, también es posible eliminar el agua a presión reducida y hacer pasar adicionalmente una corriente de gas a través de la mezcla de reacción. Para destilar el agua de la mezcla de reacción, hay que añadir energía a la mezcla. Los aparatos adecuados para ello son calderas agitadoras calentables, calderas agitadoras con intercambiadores de calor externos, calderas agitadoras con intercambiadores de calor internos, evaporadores de película fina, amasadoras o extrusoras. El agua de evaporación se retira del medio de reacción a través de un conducto de vapor y se condensa en un intercambiador de calor. Solo contiene pequeñas cantidades de ingredientes orgánicos y puede eliminarse a través de una planta de tratamiento de aguas residuales.

A continuación o simultáneamente a la eliminación del agua de la mezcla de reacción, se produce una reacción de condensación entre el polímero y el alcohol o la amina. El agua resultante también se elimina del medio de reacción. Por ejemplo, la reacción se lleva a cabo a temperaturas de entre 100 °C y 250 °C. La temperatura depende del aparato de reacción y del tiempo de permanencia. Por ejemplo, si la condensación se lleva a cabo en una extrusora de funcionamiento continuo o en un evaporador de película fina, en el que el tiempo de permanencia es de solo unos segundos o minutos, pueden aplicarse ventajosamente temperaturas de entre 150 °C y 250 °C. En las calderas agitadoras o en las amasadoras de funcionamiento discontinuo, por ejemplo, la condensación tarda de 1 a 15 horas y suele llevarse a cabo en el intervalo de temperaturas de 100 °C a 200 °C.

En una variante del procedimiento, primero se pueden deshidratar los polímeros que contienen grupos carboxilo y el polvo o los gránulos resultantes se condensan con el alcohol y/o la amina.

Tras la condensación, se enfría la mezcla de reacción y se disuelve en agua si es necesario. Las soluciones acuosas de la mezcla de reacción pueden prepararse, por ejemplo, añadiendo agua a la masa de reacción

todavía caliente de 50 °C a 150 °C mientras se agita o agitando la masa de reacción, que es líquida a temperaturas de 50 °C a 150 °C, en agua. Por lo general, se usa suficiente agua para obtener una solución acuosa del polímero en peine del 20 % al 95 % en peso, preferentemente del 30 % al 50 % en peso. Al mismo tiempo o después de la disolución del producto de condensación, si es necesario puede tener lugar la neutralización de los grupos ácidos restantes. Los óxidos de metales alcalinos, los óxidos de metales alcalinotérreos o los hidróxidos en forma sólida o en forma de soluciones acuosas o lodos del 10 % al 50 % en agua se usan como agentes neutralizantes. Ejemplos de bases adecuadas son el hidróxido de litio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de calcio, el óxido de calcio, el óxido de magnesio, el hidróxido de magnesio, el óxido de aluminio y el hidróxido de aluminio. Dependiendo del grado de neutralización, las soluciones acuosas de los polímeros en peine pueden tener valores de pH en el intervalo de 1 a 12.

Después de la condensación, la masa de reacción también puede permanecer sin diluir. Cuando se enfría, suele solidificarse dando una masa cerosa que puede volver a fundirse fácilmente. Esto da lugar a variaciones en el transporte. Por ejemplo, la masa de reacción puede llenarse en bidones de los que se puede volver a fundir el producto de condensación. También puede transportarse y almacenarse en estado fundido. Sin embargo, también es posible producir y manipular una solución acuosa.

La masa fundida anhidra también puede mezclarse con polvos inertes para obtener compactos de flujo libre. Por ejemplo, la tierra de diatomeas, el gel de sílice, la sílice amorfa y/o el dióxido de silicio amorfo pueden usarse como polvos inertes.

Por cemento se entiende, por ejemplo, el cemento Portland, el cemento de alúmina o el cemento mezclado, tal como el cemento puzolánico, el cemento de escoria u otros tipos. En particular, los polímeros en peine según la invención son adecuados para mezclas de cemento que contienen predominantemente cemento Portland como constituyente del cemento, y en particular al menos el 80 % en peso, basado en el constituyente del cemento. Los polímeros en peine según la invención se usan generalmente para este propósito en una cantidad del 0,001 % al 0,1 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 0,05 % en peso, basado en el peso total del material molido.

Los polímeros en peine se pueden añadir a las preparaciones que contienen cemento en forma sólida o como solución acuosa. Preferentemente, el polímero en peine se añade al material molido en forma líquida, es decir, disuelto emulsionado o en suspensión, por ejemplo en forma de solución de polimerización.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención.

Analítica:

a) Determinación del valor K:

Los valores K de las soluciones acuosas de sal de sodio de los copolímeros se determinaron según H. Fikentscher, Cellulose Chemistry, Vol. 13, 58-64 y 71-74 (1932) en solución acuosa a un pH de 7, una temperatura de 25 °C y una concentración de polímero de la sal de sodio del copolímero del 1 % en peso.

b) Determinación del contenido de sólidos:

La determinación se realiza con el analizador MA30 de la empresa Satorius. Para ello, se pesa una cantidad definida de la muestra (aproximadamente de 0,5 a 1 g) en un plato de aluminio y se seca a 90 °C hasta que el peso sea constante. El contenido porcentual de sólidos (FG) se calcula como sigue: FG = peso final x 100/peso inicial [% en peso].

c) Determinación del peso molecular:

La determinación de los pesos moleculares promedio en número y en peso se realizó mediante cromatografía de permeación en gel (=GPC) con eluyentes acuosos.

La GPC se llevó a cabo con una combinación de instrumentos de la empresa Agilent (serie 1100). Esto incluye:

Gasificador	Modelo G 1322 A
Bomba isocrática	Modelo G 1310 A
Muestreador automático	Modelo G 1313 A
Horno de columna	Modelo G 1316 A
Módulo de control	Modelo G 1323 B
Refractómetro diferencial	Modelo G 1362 A

En el caso de los polímeros disueltos en agua, el eluyente es un tampón TRIS de 0,08 mol/L (pH=7,0) en agua destilada + 0,15 mol/L de iones cloruro de NaCl y HCl.

La separación tuvo lugar en una combinación de columnas de separación. Se usan las columnas nº 787 y 788 (cada una de 8 x 30 mm) de PSS con material de separación lineal GRAL BIO. El flujo fue de 0,8 mL/min a una temperatura de columna de 23 °C.

[**0145]** La calibración se realiza con estándares de óxido de polietileno de PPS con pesos moleculares de M = 194 - 1700000 [mol/g].

Ejemplo 1 (no según la invención)

En un reactor de 2 litros equipado con un agitador y un puente de destilación, se añadieron 478 g de metilpolietilenglicol de masa molar 1000 , 167 g de ácido metacrílico, 6,5 g de ácido p-toluenosulfónico y 0,17 g de fenotiazina. Se calentó la mezcla a 120 °C durante 2 horas con paso de nitrógeno. A continuación, se destiló una mezcla de 3,3 g de agua y 1,5 g de ácido metacrílico en vacío a 120 mbar durante 30 minutos. Después, se eliminó el vacío con nitrógeno. La mezcla se agitó bajo nitrógeno durante otras 2 horas. A continuación, se redujo de nuevo la presión a 100 mbar durante 30 minutos. A continuación, se destiló una mezcla de 2,9 g de agua y 1,5 g de ácido metacrílico. Se eliminó el vacío con nitrógeno y la esterificación continuó con agitación durante otras 2 horas. La presión se redujo de nuevo a 100 mbar y se destiló una mezcla de 0,2 g de agua y 0,2 g de ácido metacrílico. Luego se eliminó el vacío con nitrógeno.

Ejemplo 2 (no según la invención)

Como el ejemplo 1, pero usado como polvo de polímero secado por pulverización.

Examen de los medios auxiliares de molienda

Se analizó el efecto de diferentes aditivos sobre el aporte de energía durante la molienda de un clinker de cemento.

Para ello, se estudió un molino de bolas tubular comercial con dos cámaras de molienda, que funcionaba en un circuito cerrado y producía un cemento Portland disponible en el mercado. La información técnica de un molino de bolas tubular de este tipo puede encontrarse en ZKG International (Volumen 53), nº 10/2000, p. 572 Tabla 1.

No se modificaron el nivel de llenado de los medios de molienda y la ventilación del molino.

Se pulverizaron en cada caso un 0,02 % y un 0,06 % en peso del aditivo a investigar (en relación con el material molido) sobre el material de clinker para la producción de un cemento Portland comercial y se molió durante 4 a 8 horas. Se tomaron muestras a diferentes tiempos y se determinó la superficie relacionada con la masa según Blaine en cm^2/g. En comparación con la muestra no modificada, las magnitudes de medición "superficie producida con un tiempo de molienda constante o un aporte de energía constante" y "tiempo de molienda o aporte de energía para producir una superficie definida" son valores de medición proporcionales al ahorro de energía.

Tabla 1

Parámetros técnicos del molino de pruebas	
Diseño del molino	Molino tubular con dos cámaras
Tamaño del molino	Ø 4,0 m x longitud 13,0 m
Tamaño de la 1ª cámara del molino	Ø 3,7 m x longitud 4,0 m
Tamaño de la 2º cámara del molino	Ø 3,7 m x longitud 8,2 m
Tipo de clasificador	Sturtevant, 1. Generación
Primera cámara del molino	
Material de la bola	Fundición de cromo 550 HB
Volumen de la bola	43,3 m^3
Nivel de llenado	27,5 %
Bolas género 1	Ø 90 mm x 18,0 mm
Bolas género 2	Ø 80 mm x 18,0 mm

Parámetros técnicos del molino de pruebas	
Bolas género 3	Ø 70 mm x 17,0 mm
Bolas género 4	Ø 60 mm x 17,0 mm
Diámetro promedio de la bola	75,3 mm
Densidad de las bolas	4,445 kg/dm^3
Masa total de las bolas	70,0 t
Segunda cámara del molino	
Material de la bola	Fundición de cromo 600 HB
Volumen de la bola	88,5 m^3
Nivel de llenado	31,8 %
Bolas género 1	Ø 50 mm x 17,25 mm
Bolas género 2	Ø 40 mm x 17,29 mm
Bolas género 3	Ø 30 mm x 32,78 mm
Bolas género 4	Ø 25 mm x 34,0 mm
Bolas género 5	Ø 20 mm x 34,0 mm
Diámetro promedio de la bola	32,9 mm
Densidad de las bolas	4.810 kg/dm3
Masa total de las bolas	135,32 t

Tabla 2

Resultados de las pruebas					
Tiempo de molienda [min]	sin agentes auxiliares de molienda [superficie según Blaine en cm^2/g]	0,02 % Ejemplo 1 [superficie según Blaine en cm^2/g]	0,06 % Ejemplo 1 [superficie según Blaine en cm^2/g]	0,02 % Ejemplo 2 [superficie según Blaine en cm^2/g]	0,06 % Ejemplo 2 [superficie según Blaine en cm^2/g]
30	1345	1510	1650	1490	1475
60	2015	2230	2445	2480	2305
90	2530	2525	3010	2730	2650
120	2740	2785	3250	2960	2965
150	3195	2950	3510	3160	3165
180	3450	3290	3700	3335	3380
210	3655	3320	4085	3680	3635
240	3850	3330	4180	3935	3785
270	3980	3700	4450	4050	4020
300	4165	3935	4625	4255	4320
330	4300	4050		4405	4680
390	4560	4210			4990

Los resultados muestran que mediante la adición de los agentes auxiliares de molienda según la invención se reduce la necesidad de energía. La determinación de la demanda de agua de todos los cementos obtenidos según la norma DIN 196-3 mostró que los cementos obtenidos en presencia de los ejemplos 1 y 2, tenían una demanda de agua significativamente menor y, por lo tanto, eran adecuados de manera excelente para la producción de morteros y hormigones con baja viscosidad de procesamiento.

REIVINDICACIONES

1. Uso de polímeros en peine que presentan una columna vertebral de carbono que contiene grupos poliéter de la fórmula A

$$*\text{-U-}(C(O))_k\text{-X-}(Alk\text{-}O)_n\text{-W} \qquad A$$

en la que

* indica el sitio de unión a la columna vertebral de carbono del polímero en peine,
U representa un enlace químico o un grupo alquileno con 1 a 8 átomos de C,
X significa oxígeno o un grupo NR,
k es 0,
n representa un número entero cuyo valor medio, en relación con el polímero en peine, está en el intervalo de 5 a 300,
Alk representa alquileno C_2-C_4, en donde Alk puede ser igual o diferente dentro del grupo $(Alk\text{-}O)_n$,
W significa un radical hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_6 o un radical arilo, o significa el grupo Y-Z, en donde
Y representa un grupo alquileno lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de C, que puede llevar un anillo de fenilo,
Z representa un heterociclo nitrogenado de 5 a 10 miembros unido mediante nitrógeno, que puede tener como miembros del anillo, además del átomo de nitrógeno y además de los átomos de carbono, 1, 2 o 3 heteroátomos adicionales seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno y el azufre, en donde los miembros del anillo de nitrógeno pueden tener un grupo R', y en donde 1 o 2 miembros del anillo de carbono pueden estar presentes como grupo carbonilo,
R representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o bencilo, y
R' representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o bencilo;
así como grupos funcionales B, que están presentes a pH >12 en forma de grupos aniónicos,
y sus sales como agentes auxiliares de molienda en los preparados que contienen cemento.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que por término medio al menos el 50 % en moles de las unidades Alk-O en el grupo $(Alk\text{-}O)_n$ representan CH_2-CH_2-O.

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se usa del 0,001 % al 0,1 % en peso, basado en el material molido, de agentes auxiliares de molienda.