



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 246 872**

⑤① Int. Cl. 7: **C08F 220/64**

C08F 265/06

C08F 265/04

C08F 267/02

C08F 265/02

C08F 290/06

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **00947138 .4**

⑧⑥ Fecha de presentación : **07.07.2000**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1218427**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **03.07.2002**

⑤④ Título: **Procedimiento para preparar polímeros ramificados de tipo peine.**

③⑩ Prioridad: **21.07.1999 US 358009**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2006

⑦③ Titular/es: **ARCO Chemical Technology, L.P.**
Two Greenville Crossing
4001 Kennett Pike, Suite 238
Greenville, Delaware 19807, US

⑦② Inventor/es: **Le-Khac, Bi;**
Wang, Wei y
Shawl, Edward, T.

⑦④ Agente: **Tavira Montes-Jovellar, Antonio**

ES 2 246 872 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar polímeros ramificados de tipo peine.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un método para preparar polímeros ramificados tipo peine. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de polimerización continua para preparar un copolímero de un macromonómero de poliéter y un monómero acrílico. Los copolímeros son apreciados agentes reductores de agua para cementos.

10 Antecedentes de la invención

Los agentes reductores de agua reducen la cantidad de agua necesaria en mezclas de cementos, conservando a su vez una buena capacidad e tratamiento y consistencia. Los condensados de lignin-sulfonatos y naftalen-sulfonato-formaldehído han sido ampliamente usados como agentes reductores de agua. Estos agentes reductores de agua convencionales se encuentran fácilmente disponibles y son relativamente económicos. Sin embargo, éstos compuestos se usan en dosis elevadas.

Por el contrario, los agentes polímeros reductores de agua recientemente desarrollados ofrecen un alto rendimiento pero son más caros de preparar. La Patente de EE.UU. N° 4.814.014, por ejemplo, explica el injerto de monómeros etilénicamente insaturados en un poliéter. El copolímero de injerto se usa en una dosis baja. Desgraciadamente, dicho copolímero está contaminado con una proporción grande de poliéter no injertado y de homopolímero etilénico. Debido a que estos polímeros no injertados no actúan como agentes reductores de agua, dichos polímeros reducen la efectividad del producto.

Se han usado copolímeros ramificados tipo peine de ácido acrílico y macromonómeros de poliéter como agentes reductores de agua de alto rendimiento (véase la Patente de EE.UU. N° 5.834.576). Los copolímeros ramificados tipo peine tienen estructuras más uniformes comparadas con los polímeros de injerto de la Patente de EE.UU. N° 4.814.014. Como consecuencia, éstos copolímeros tienen una mayor capacidad reductora de agua. Una ventaja añadida de estos copolímeros es la mejor capacidad para conservar el "asentamiento". La retención del asentamiento es el tiempo disponible después de hacerse la mezcla de cemento. Macromonómeros de poliéter comúnmente usados incluyen acrilatos, metacrilatos y alil-éteres de poliéter.

Se conocen métodos para preparar copolímeros ramificados tipo peine de monómeros carboxílicos y macromonómeros de poliéter y dichos métodos son relativamente sencillos. En general, la polimerización por radicales libres de un macromonómero de poliéter con un monómero carboxílico forma un copolímero ramificado tipo peine. Aunque en la bibliografía relacionada se mencionan brevemente procedimientos en tandas, en semi-tandas y continuos (véase la Patente de EE.UU. N° 5.834.576, y la Solicitud Ser. Pendiente de tramitación N° 09/074.673), en ningún sitio se ha sugerido que un procedimiento continuo proporcionaría copolímeros ramificados tipo peine que tienen mejores rendimientos en composiciones de cementos. No se encuentran disponibles instrucciones específicas de cómo realizar un procedimiento continuo para preparar copolímeros ramificados tipo peine. La patente de EE.UU. N° 5.834.576, por ejemplo, sólo muestra detalles de un procedimiento en tandas.

45 Sumario de la invención

La invención es un procedimiento continuo para preparar un copolímero ramificado tipo peine de un monómero acrílico y un macromonómero de poliéter. El procedimiento comprende: (a) formar una corriente de monómeros, una corriente de iniciador y una corriente opcional de agente de transferencia de cadena; (b) polimerizar las corrientes en una zona de reacción a una temperatura comprendida en el intervalo de -20°C a 150°C; y (c) retirar una corriente de polímero de la zona de reacción.

La invención incluye también un procedimiento en múltiples zonas que comprende: (a) formar una corriente de monómeros, una corriente de iniciador, y una corriente opcional de agente de transferencia de cadena; (b) polimerizar las corrientes en una primera zona de reacción a una temperatura comprendida en el intervalo de -20°C a 150°C; (c) transferir una primera corriente de polímero desde la primera zona de reacción a una segunda zona de reacción en la que prosigue la polimerización; y (d) retirar una segunda corriente de polímero de la segunda zona de reacción. El procedimiento en múltiples zonas mejora la conversión del monómero y la eficiencia del procedimiento.

Los inventores de la presente invención han encontrado sorprendentemente que los copolímeros ramificados de tipo peine preparados mediante el procedimiento de la invención actúan significativamente mejor como agentes reductores de agua en cemento comparados con polímeros preparados mediante un procedimiento en tandas. Dichos copolímeros proporcionan un asentamiento y fluidez más altas.

65 Descripción detallada de la invención

El procedimiento continuo de la invención utiliza corrientes de un monómero, un iniciador y, opcionalmente, un agente de transferencia de cadena. La corriente de monómeros contiene un monómero acrílico y un macromonómero de poliéter. Monómeros acrílicos adecuados son los derivados de ácido acrílico y ácido metacrílico. Monómeros

ES 2 246 872 T3

acrílicos preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, sus sales de amonio y de metales alcalinos, sus ésteres de alquilos de C₁ a C₁₀ y de arilo de C₆ a C₁₂, y sus amidas. Se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato amónico, metacrilato amónico, acrilato sódico, metacrilato sódico, acrilato potásico, y metacrilato potásico. Los más preferidos son ácido acrílico y ácido metacrílico.

5

Los macromonómeros de poliéter adecuados tienen una cadena de poliéter y un único doble enlace carbono-carbono, que puede estar situado o bien en el extremo de la cadena de poliéter o dentro de dicha cadena. Ejemplos incluyen monoacrilatos de poliéter, monometacrilatos de poliéter, monoalil-éteres de poliéter, monomaleatos de poliéter, y monofumaratos de poliéter. El poliéter del macromonómero es un polímero de óxido de alquileo que tiene un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo de 500 a 10.000. Óxidos de alquileo adecuados incluyen, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y compuestos similares, y sus mezclas. Los macromonómeros de poliéter tienen preferiblemente funcionalidad hidroxilo de 0 a 5. Éstos pueden ser polímeros, homopolímeros o copolímeros o bien lineales o ramificados, copolímeros aleatorios o de bloques, copolímeros de dos bloques o de múltiples bloques.

15

Ejemplos de macromonómeros de poliéter son acrilatos o metacrilatos de polipropilenglicol, acrilatos o metacrilatos de polietilenglicol, metil-éter-acrilatos o metacrilatos de polietilenglicol, acrilatos o metacrilatos de un copolímero de bloques o aleatorio de oxietileno y oxipropileno, alil-éter de polipropilenglicol, alil-éter de polietilenglicol, monomaleato de polipropilenglicol, y compuestos similares, y sus mezclas. Macromonómeros de poliéter preferidos con acrilatos o metacrilatos de polipropilenglicol, acrilatos o metacrilatos de polietilenglicol, acrilatos o metacrilatos de un copolímero de bloques y aleatorio de oxietileno y oxipropileno. Son más preferidos los acrilatos o metacrilatos de un copolímero de bloques o aleatorio de oxietileno y oxipropileno.

20

La relación de monómero acrílico a macromonómero de poliéter está determinada por muchos factores dentro de la prudencia de los expertos, que incluyen las propiedades físicas requeridas del copolímero ramificado tipo peine, la selección del monómero acrílico, y las propiedades del macromonómero de poliéter. La relación está comprendida generalmente en el intervalo de 1/99 a 99/1 en peso. El intervalo preferido es de 5/95 a 75/25.

25

Opcionalmente, la corriente de monómeros contiene un tercer monómero. El tercer monómero se selecciona preferiblemente de compuestos vinil-aromáticos, haluros de vinilo, vinil-éteres, ésteres de vinilo, vinil-pirrolidinonas, dienos conjugados, ácidos sulfónicos insaturados, ácidos fosfónicos insaturados, y compuestos similares, y sus mezclas. La cantidad de tercer monómero usada depende de las propiedades físicas requeridas del producto copolímero ramificado tipo peine, pero es preferiblemente inferior a 50% en peso de la cantidad total de monómeros.

30

Opcionalmente, la corriente de monómeros incluye también un disolvente. El disolvente se usa para disolver el monómero, para ayudar a la transferencia de calor de la polimerización, o para reducir la viscosidad del producto final. El disolvente se selecciona preferiblemente de agua, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, haluros, y compuestos similares, y sus mezclas. La selección del tipo y cantidad de disolvente se determina por las condiciones de polimerización incluyendo la temperatura de reacción. Se prefieren agua y alcoholes, tales como metanol, etanol e isopropanol.

35

40

La corriente de iniciador contiene un iniciador de radicales libres. El iniciador se selecciona preferiblemente de persulfatos, peróxido de hidrógeno, peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, compuestos azo, e iniciadores redox tales como peróxido de hidrógeno más ion ferroso. Se prefieren persulfatos, tales como persulfato amónico y potásico.

45

Opcionalmente, la corriente de iniciador contiene un disolvente. El disolvente se usa para disolver o diluir el iniciador, para controlar la velocidad de polimerización o para ayudar a la transferencia de calor o masa de la polimerización. Disolventes adecuados son los descritos anteriormente. La selección del tipo y cantidad de disolvente se determina por la naturaleza del iniciador y por las condiciones de polimerización. Se prefiere agua y alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol cuando se usa persulfato como iniciador.

50

Las corrientes de monómeros e iniciador incluyen opcionalmente un agente de transferencia de cadena. Agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen alquil-aminas, sulfuros de alquilo, disulfuros de alquilo, tetrahaluros de carbono, alil-éteres, y mercaptanos. Se prefieren mercaptanos, tales como butil-mercaptano, ácidos mercaptoacético y mercaptoapropiónico.

55

En algunas condiciones, se prefiere añadir el agente de transferencia de cadena en una corriente separada. Esto resulta particularmente deseable cuando el agente de transferencia de cadena produce la descomposición del iniciador o la polimerización del monómero en cuanto se mezcla con dichos componentes. Esto es particularmente importante a gran escala comercial debido a que estas reacciones pueden causar problemas de seguridad.

60

Opcionalmente, la corriente de agente de transferencia de cadena contiene un disolvente que se usa para disolver o diluir dicho agente de transferencia de cadena. Disolventes adecuados incluyen agua, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, haluros y compuestos similares y sus mezclas. La selección del tipo y cantidad de disolvente se determina por la naturaleza del agente de transferencia de cadena y por las condiciones de polimerización. Se prefieren agua y alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol.

65

ES 2 246 872 T3

La corriente de monómeros, la corriente de iniciador y la corriente opcional de agente transferencia de cadena se polimerizan en una zona de reacción. La temperatura de reacción se mantiene preferiblemente esencialmente constante durante la polimerización. La temperatura se determina por una combinación de factores que incluyen el peso molecular deseado del producto polímero ramificado tipo peine, el tipo y concentración de iniciador, el tipo y concentración de monómeros, y el disolvente usado. La reacción se realiza a una temperatura comprendida en el intervalo de -20°C a 150°C, preferiblemente, dentro del intervalo de 0°C a 100°C. El intervalo más preferido es de 20°C a 90°C. El intervalo aún más preferido es de 40°C a 60°C.

El ritmo de adición de cada corriente depende de la concentración deseada de cada componente, del tamaño y forma de la zona de reacción, de la temperatura de reacción y de muchas otras consideraciones. En general, las corrientes fluyen dentro de la zona de reacción a caudales tales que mantengan la concentración de iniciador dentro del intervalo de 0,01% a 1% en peso, y la concentración de agente de transferencia de cadena dentro del intervalo de 0,1% a 1,5% en peso.

La zona de reacción es donde tiene lugar la polimerización. Dicha zona puede estar en forma de un reactor de depósito, un reactor tubular, o cualquier otro reactor de forma deseada. La zona de reacción está preferiblemente equipada con un mezclador, un dispositivo de transferencia de calor, una fuente de gas inerte, y cualquier otro equipo adecuado.

A medida que las corrientes se polimerizan en la zona de reacción, se extrae una corriente de polímero. El caudal de la corriente de polímero es tal que la zona de reacción está equilibrada con respecto a la masa, lo que significa que la cantidad de material que fluye dentro de la zona de reacción es igual que la cantidad de material extraída de la zona de reacción. Luego se recoge la corriente de polímero.

La invención incluye también un procedimiento en múltiples zonas. Un procedimiento en múltiples zonas es similar al procedimiento discutido anteriormente excepto que se usa más de una zona de reacción. En un procedimiento en múltiples zonas, se extrae de una primera zona de reacción una primera corriente de polímero y se transfiere a una segunda zona de reacción donde prosigue la polimerización. Se extrae una segunda corriente de polímero de dicha segunda zona de reacción. Se pueden usar si se desea más de dos zonas de reacción. La temperatura de reacción en la segunda zona de reacción puede ser la misma o diferente de la primera zona de reacción. Un procedimiento en múltiples zonas puede mejorar la conversión del monómero y aumentar la eficiencia del procedimiento. Usualmente, en la primera corriente de polímero, la conversión de monómero está dentro del intervalo de 65% a 85% en peso. La segunda zona de reacción aumenta la conversión de monómero hasta un valor de 90% o superior.

Los siguientes ejemplos ilustran meramente la invención.

Ejemplo 1

Preparación de copolímero ramificado tipo peine mediante un procedimiento continuo

Se cargan en un reactor de un litro un acrilato de polímero aleatorio de oxietileno/oxipropileno que tiene una relación de oxietileno/oxipropileno de 50/50 en peso y un peso molecular medio numérico de 2.000 (122,5 g, 0,0613 moles), ácido acrílico (26,5 g, 0,368 moles), ácido mercaptopropiónico (1,2 g) y persulfato amónico (0,70 g). El reactor está equipado con un agitador, un controlador de temperatura, una bobina de calentamiento, un dispositivo de purga de nitrógeno, una bomba de adición de monómeros, una bomba de adición de iniciador y una salida de muestra. Se purga el contenido del reactor con N₂ durante 20 minutos. Se mezclan macromonomero de poliéter (245 g, 0,123 moles), ácido acrílico (53 g, 0,736 moles), ácido mercaptopropiónico (2,6 g) y agua destilada (agua DI) (145 g). La mezcla se purga con N₂ durante 20 minutos y luego se carga en la bomba de monómeros. Se disuelve persulfato amónico (1,4 g) en agua DI (153 g). La solución se purga con N₂ durante 20 minutos y luego se carga en la bomba de iniciador. El contenido del reactor se calienta a 40°C. La mezcla de monómeros y la solución de iniciador se bombean continuamente dentro del reactor a los caudales de 1,0 gramos/min y 0,33 gram/min, respectivamente. El producto se extrae continuamente del reactor a un caudal de 1,33 g/min. Después de que la reacción alcanza un estado estable (después de producirse aproximadamente 150 gramos de polímero), el producto se recoge para ensayar sus propiedades físicas y su asentamiento. Dicho producto tiene un peso molecular medio numérico Mn: 10820, y una distribución de pesos moleculares Mw/Mn: 1,36.

El producto se ensaya en una mezcla de argamasa usando el ensayo de asentamiento (método ASTM C-143). En un ensayo típico a una fracción de agua al 15% se mezclan durante 5 minutos agua (302 g), cemento (760 g), arena de argamasa (1660 g), y 0,76 gramos del polímero ramificado tipo peine (0,10% basado en el cemento seco), y luego se realiza el ensayo de asentamiento. La mezcla de cemento con 0,10% de copolímero ramificado tipo peine tiene un asentamiento y una fluidez de 124 mm y 202 mm, respectivamente, comparado con un asentamiento de 25 mm para la mezcla de cemento sin copolímero ramificado tipo peine.

Ejemplo 2

Preparación de copolímero ramificado tipo peine mediante un procedimiento continuo de dos etapas

Se mezclan macromonomero de poliéter (3894 g, 1,947 moles, como se describe en el Ejemplo 1), ácido acrílico (561 g, 7,792 moles), ácido mercaptopropiónico (32 g) y agua DI (2200 g). La mezcla se purga con N₂ durante 20

ES 2 246 872 T3

minutos y luego se carga en la bomba de monómeros. Se disuelve persulfato amónico (32 g) en agua DI (2195 g). La solución se purga con N₂ durante 20 minutos y luego se carga en la bomba de iniciador. Se añaden desde las bombas de adición al primer reactor (700 ml) con agitación, 75 gramos de la mezcla de monómeros y 25 gramos de la solución de iniciador. El contenido del reactor se purga con N₂ durante 20 minutos, y luego se calienta a 40°C. La mezcla de monómeros y la solución de iniciador se bombean continuamente en el reactor a caudales de 6 gramos/min y 2 gramos/min, respectivamente. La mezcla de reacción se vierte a un segundo reactor (500 ml) en el que continua la polimerización a 40°C. Después de que la reacción alcanza un estado estable (después de producirse aproximadamente 1000 gramos de polímero), el producto se recoge luego para ensayar las propiedades físicas y el asentamiento. Dicho producto tiene un Mn: 11780 y Mw/Mn: 1,50. El asentamiento se ensaya según el procedimiento del Ejemplo 1. Dicho producto tiene un asentamiento: 128, y una fluidez de 236 a una dosis de 0,08%.

Ejemplo comparativo 3

Preparación de copolímero ramificado tipo peine mediante un procedimiento en semi-tandas

Se cargan en un reactor de vidrio de un litro equipado con agitador, controlador de temperatura, bobina de calentamiento, dispositivo de purga de nitrógeno y bomba de adición, un macromonómero de poliéter como el descrito en el Ejemplo 1 (175 g, 0,0875 moles), ácido acrílico (19 g, 0,264 moles) y agua DI (207 g). El contenido del reactor se purga con N₂ durante 20 minutos a temperatura ambiente y luego el reactor se cierra herméticamente con N₂ (0,207 bar). Se añaden al reactor un gramo de persulfato amónico y 1,8 gramos de ácido mercaptopropiónico. El contenido del reactor se calienta hasta 40°C, y se añaden 19 gramos de ácido acrílico (0,264 moles) en el reactor a 0,8 gramos/min. Después de completarse la adición de ácido acrílico, la polimerización continúa a 40°C durante cuatro horas. El producto se descarga después de enfriarse a 25°C. Dicho producto tiene un Mn: 11810, y Mw/Mn: 1,31. El asentamiento se ensaya según el procedimiento del Ejemplo 1. Dicho producto tiene un asentamiento: asentamiento 96, fluidez 149 a una dosis de 0,10%.

Ejemplo comparativo 4

Preparación de copolímero ramificado tipo peine mediante un procedimiento en tandas

Se cargan en el reactor un macromonómero de poliéter como el descrito en el Ejemplo 1 (150 g, 0,075 moles), ácido acrílico (21,6 g, 0,30 moles), ácido mercaptopropiónico (0,8 g) y agua DI (163 g). El contenido del reactor se purga con N₂ durante 20 minutos a temperatura ambiente y luego el reactor se cierra herméticamente con N₂ (0,207 bares). El contenido del reactor se calienta hasta 40°C, y se inyectan en dicho reactor 6,5 gramos de solución acuosa de persulfato amónico (25% en peso). La polimerización se realiza a 40°C durante cuatro horas. El producto se descarga después de enfriarse a 25°C. Dicho producto tiene un Mn: 15850, y un Mw/Mn: 1,30. El asentamiento se ensaya según el procedimiento del Ejemplo 1. El producto tiene un asentamiento: asentamiento 114, una fluidez de 199 a una dosis de 0,08%.

TABLA 1

Comparación de un procedimiento continuo con procedimientos en tandas y semi-tandas

Ejemplo	Procedimiento	Relación molar de ácido acrílico/macromonómero	Dosis en cemento	Asentamiento mm	Fluidez mm
1	Continuo	6	0,1	124	202
2	Dos etapas	4	0,08	128	236
C3*	Semi-tandas	6	0,1	96	149
C4*	Tandas	4	0,08	114	199

*Ejemplos comparativos

La tabla 1 resume los diferentes rendimientos de los copolímeros ramificados tipo peine preparados mediante el procedimiento continuo de la invención con respecto a procedimientos en semi-tandas y tandas (Ejemplos comparativos 3 y 4).

Comparando los ejemplos que usan la misma composición de copolímero y la misma dosis en cemento (es decir, 1 frente a C3 y 2 frente a C4), resulta evidente que los copolímeros ramificados tipo peine preparados mediante el procedimiento continuo tienen un asentamiento y una fluidez significativamente más altos que los preparados por procedimientos o bien en semi-tandas o en tandas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo que comprende:

- 5 (a) formar una corriente de monómeros que contiene un monómero acrílico y un macromonómero de poliéter, una corriente de iniciador que contiene un iniciador de radicales libres; y, opcionalmente, una corriente de agente de transferencia de cadena;
- 10 (b) polimerizar las corrientes en una zona de reacción a una temperatura comprendida en el intervalo de -20°C a 150°C; y
- (c) retirar una corriente de polímero de la zona de reacción.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura de polimerización está comprendida en el intervalo de 20°C a 90°C.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura de polimerización está comprendida en el intervalo de 40°C a 60°C.

20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de monómeros contiene además un disolvente.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de iniciador contiene además un disolvente.

25 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de monómeros contiene además un agente de transferencia de cadena.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de iniciador contiene además un agente de transferencia de cadena.

30 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el macromonómero de poliéter se selecciona del grupo que consiste de acrilato de polipropilenglicol, metacrilato de polipropilenglicol, acrilato de polietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, acrilatos y metacrilatos de un copolímero de bloques y aleatorio de oxietileno y oxipropileno, y sus mezclas.

35 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero acrílico se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato sódico, metacrilato sódico, acrilato amónico, metacrilato amónico, acrilato potásico, metacrilato potásico, y sus mezclas.

40 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el iniciador es un persulfato.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente de transferencia de cadena es un mercaptano.

45 12. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol butílico, y alcohol isopropílico, y sus mezclas.

13. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol butílico y alcohol isopropílico.

50 14. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el agente de transferencia de cadena es un mercaptano.

15. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el agente de transferencia de cadena es un mercaptano.

16. Un procedimiento continuo que comprende:

- 55 (a) formar una corriente de monómeros que contiene un monómero acrílico y un macromonómero de poliéter, una corriente de iniciador que contiene un iniciador de radicales libres; y, opcionalmente, una corriente de agente de transferencia de cadena;
- 60 (b) polimerizar las corrientes en una primera zona de reacción a una temperatura comprendida en el intervalo de -20°C a 150°C; y
- (c) transferir una primera corriente de polímero desde la primera zona de reacción a una segunda zona de reacción en la que prosigue la polimerización a una temperatura comprendida en el intervalo de -20°C a 65 150°C.
- (d) retirar una segunda corriente de polímero de la segunda zona de reacción.

ES 2 246 872 T3

17. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que la corriente de monómeros comprende de 5% a 75% en peso del monómero acrílico y de 95% a 25% en peso del macromonómero de poliéter.

5 18. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el macromonómero de poliéter es un acrilato de copolímero aleatorio de oxipropileno y oxietileno que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 10.000 y una relación de oxietileno/oxipropileno de 20/80 a 80/20 en peso.

10 19. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el monómero acrílico se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato sódico, metacrilato sódico, acrilato amónico, metacrilato amónico, acrilato potásico, metacrilato potásico, y sus mezclas.

20. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el monómero acrílico es ácido acrílico.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65