

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 050**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/58** (2006.01)

**C08F 20/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09737928 .3**

96 Fecha de presentación: **12.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2285837**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

54 Título: **MÉTODO PARA INICIAR POLIMERIZACIONES RADICALES.**

30 Prioridad:  
**28.04.2008 EP 08103743**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.02.2012**

73 Titular/es:  
**Construction Research & Technology GmbH  
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32  
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:  
**GRASSL, Harald;  
MEZGER, Jochen;  
KRAUS, Alexander y  
ALBRECHT, Gerhard**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 374 050 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**

Método para iniciar polimerizaciones radicales

La invención se refiere a un método para la preparación de polímeros, al polímero y a la utilización del polímero.

5 A las técnicas de polimerización más importantes pertenecen las polimerizaciones por radicales libres en solución, emulsión y suspensión. En los tipos de polimerización se emplean usualmente iniciadores de polimerización por radicales libres, tales como peróxidos o azo-compuestos o fotoiniciadores. El empleo de tales iniciadores de polimerización implica por lo regular las siguientes desventajas:

10 - controles más difíciles de la concentración de los radicales libres: los iniciadores deben dosificarse durante un tiempo más largo para que la concentración de radicales libres deseada pueda mantenerse. Principalmente, puede ser problemático un rápido descenso de la concentración de radicales libres si se efectúa la formación de radicales libres por la descomposición lenta del iniciador ya dosificado.

15 - control de la descomposición de iniciador: la descomposición del iniciador de polimerización y, de esta manera, el nivel de la concentración de radicales libres depende de varios factores - principalmente de la temperatura, del solvente, del valor de pH, de la concentración, eventualmente del co-iniciador presente. Como consecuencia de esto la concentración de radicales libres solo es regulable de manera difícil. Esto puede producir amplias, indeseadas, distribuciones de peso molecular de los polímeros obtenidos así como problemas de seguridad industrial respecto de la tecnología del proceso que sirve de fundamento.

20 - descomposición térmica del iniciador: las temperaturas requeridas pueden exceder en muchos casos los puntos de ebullición de los monómeros y, de esta manera, hacer obligatoria una polimerización bajo presión. Las sustancias térmicamente lábiles no pueden polimerizarse en tales sistemas.

- Descomposición fotolítica del iniciador: si bien la descomposición del iniciador por la luz-UV hace posible una polimerización a temperaturas bajas, no obstante es apenas susceptible de emplearse a gran escala industrial en procesos por lotes ya que las intensidades de luz decrecen considerablemente con una distancia creciente desde la fuente de luz.

25 - Costes: Los iniciadores de polimerización por radicales libres, empleados en la industria, normalmente no son relativamente favorables en costes.

- toxicidad: Algunos iniciadores o sus productos de descomposición constituyen un riesgo para la salud.

- dependencia del pH: al usar algunos sistemas iniciadores (principalmente en sistemas redox) se fija un rango determinado de pH para asegurar una velocidad de iniciación suficiente.

30 - aspectos de seguridad: el almacenamiento y el transporte de muchos iniciadores (principalmente de peróxidos y azo-compuestos) representa en la práctica un problema real.

35 - reactores de polimerización operados tradicionalmente pueden salirse de control con el desarrollo elevado de calor, entre otras, porque la rata de descomposición de los iniciadores por lo regular se incrementa fuertemente con temperaturas crecientes del reactor. Un estado incontrolable de este tipo puede tratarse con frecuencia solo adicionando inhibidores.

- reacciones secundarias indeseadas: si se usan, por ejemplo, peróxidos como iniciadores, la mezcla de reacción también contiene un fuerte agente de oxidación. Esto puede conducir a que los componentes sensibles a la oxidación de la mezcla de reacción reaccionen de manera indeseada con el peróxido en una reacción secundaria.

40 Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar un método de polimerización por radicales libres en el que se previenen las desventajas previamente mencionadas en relación con la iniciación.

Este objetivo se logra mediante un método para la preparación de polímeros por polimerización por radicales libres de monómeros en presencia de agua, en cuyo caso los radicales generados se emplean para iniciar la polimerización por radicales libres, de acuerdo con la reivindicación 1.

45 En el contexto de la presente invención, radicales generados electroquímicamente son radicales que se generan por electrólisis en las superficies de los electrodos e inician directamente o indirectamente (por ejemplo, por transferencia de radicales) la polimerización por radicales libres.

La polimerización por radicales libres iniciada electroquímicamente es fácilmente controlable desde el punto de vista de ingeniería de procesos: la concentración de radicales libres puede controlarse sencillamente y exactamente por medio de la intensidad de la corriente. De esta manera pueden obtenerse a fin de cuentas polímeros más uniformes. Esto puede atribuirse, entre otras, a que la concentración de monómeros puede ajustarse idealmente, según la reactividad del tipo respectivo de monómero, con base en la concentración de radicales libres ajustable exactamente. Debido a la concentración de radicales libres bien controlable puede realizarse una polimerización relativamente fácil y virtualmente isotérmicamente, por lo cual pueden crearse a su vez las condiciones para la preparación de polímeros uniformes. Si durante la polimerización la mezcla de reacción llegare a recalentarse, la polimerización generadora de calor puede detenerse directamente disminuyendo la intensidad de corriente o desconectando una fuente de corriente. Esto debe considerarse como un aspecto importante de seguridad industrial en la práctica a gran escala.

Por medio de la polimerización por radicales libres iniciada electroquímicamente pueden lograrse grandes conversiones. Además, pueden evitarse productos de descomposición de iniciadores de tal modo que el polímero obtenido puede obtenerse sin productos de degradación del iniciador que son opcionalmente dañinos para la salud.

De acuerdo con la invención, la polimerización por radicales libres transcurre en el líquido de electrólisis de un dispositivo de electrólisis que tiene un cátodo y un ánodo, en cuyo caso el líquido de electrólisis tiene los monómeros y el agua y la tensión de electrólisis es de 2,0 a 100 V, preferible de 2,8 a 50 V, particularmente preferible de 3,0 a 15 V.

Los radicales libres generados electroquímicamente aparecen en tal caso en el ánodo o el área limítrofe entre el ánodo y el líquido de electrólisis. Lo más probable es suponer regularmente que los radicales libres producidos electroquímicamente en el ánodo con este método se presentan al menos esencialmente como radicales de hidroxilo. Pueden tomarse indicaciones claras de este mecanismo en las siguientes publicaciones: B.Marselli, J. Garcia-Gomez, P-A. Michaud, M.A. Rodrigo, Ch.Comninellis, J. Electrochem. Soc. 150(2003)79; G.Sine, Ch. Comninellis, Electrochimica acta 50(2005)2249-2254. Los radicales generados anódicamente pueden iniciar una polimerización en el líquido de electrólisis que contienen monómeros polimerizables por radicales libres.

En conjunto puede decirse que en este método se emplea una fuente económica de radicales libres. Además, el método puede considerarse como ahorrador de energía puesto que puede operarse a temperatura ambiente sin más condiciones. Pueden evitarse reacciones secundarias indeseadas con los iniciadores puesto que no se requiere el empleo de iniciadores de polimerización por radicales libres, adicionales, no generados electroquímicamente.

De acuerdo con la , el ánodo se presenta en forma de un electrodo de diamante que tienen un cuerpo básico, conductor de electricidad (preferiblemente metálico) sobre el cual se aplica una capa de diamante, la cual se refuerza con elementos químicos que no se encuentran en el 4º grupo principal de la Tabla Periódica de los Elementos. Por lo regular, la capa de diamante se refuerza con elementos del 3er grupo principal, preferiblemente con boro o con elementos del 5o. grupo principal, preferiblemente con nitrógeno y/o fósforo. La mayoría de las veces la capa de diamante se refuerza con boro y el contenido de boro en la capa de diamante es de 10 a 10 000 ppm, preferiblemente 10 a 4 000 ppm, particularmente preferible de 100 a 3 000 ppm. Debido a la superficie químicamente inerte del electrodo de diamante las transferencias de electrones a los compuestos orgánicos se restringen más fuertemente que en los electrodos convencionales. El efecto oxidante o reductor sobre los monómeros empleados es mucho menor. La superficie de los electrodos de diamante empleados en el método de la invención no se empaña ni se recubre por el polímero que se genera si el polímero es soluble en el electrolito. La superficie de diamante se muestra estable y resistente a la abrasión incluso a altas velocidades de flujo del líquido de electrólisis, tanto en el rango de pH ácido como también en el alcalino. Los electrodos de diamante reforzados se encuentran disponibles comercialmente y de hecho en tamaños que son adecuados para la gran escala industrial. Debe mencionarse que electrodos de diamante de este tipo se emplean en el tratamiento de aguas residuales.

No solo el ánodo se configura en forma de electrodo de diamante, sino también el cátodo. Pero el cátodo también puede adaptarse al ambiente químico y se compone de materiales de electrodo que se usan de manera corriente, como el platino, cobre, plata, hierro, aluminio, titanio, mercurio, plomo, cadmio, estaño, amalgamas de plomo y cadmio, grafito o carbono-vidrio.

Por lo regular el líquido de electrólisis contiene 15 a 99 % en peso, preferiblemente 25 a 80 % en peso, particularmente preferible de 40 a 70 % en peso de agua y 1 a 85 % en peso, preferiblemente 20 a 75 % en peso, particularmente preferible de 30 a 60 % en peso de monómero.

Con frecuencia, el líquido de electrólisis contiene un electrolito auxiliar con el cual se eleva la conductividad del líquido de electrólisis. El contenido del electrolito auxiliar en el líquido de electrólisis es con frecuencia aproximadamente 0,1 a 10 % en peso. Como electrolitos auxiliares se consideran, por ejemplo: ácidos protónicos, como ácidos orgánicos, principalmente ácido metilsulfónico, ácido benceno sulfónico o ácido toluenosulfónico, ácidos minerales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico y sales neutras. Estas últimas pueden contener los siguientes cationes, por ejemplo: cationes metálicos como litio, sodio, potasio; cationes metálicos de subgrupos,

tales como hierro, cobre, cinc; compuestos de nitrógeno cuaternizados como amonio, cationes de tetraalquilamonio (como, por ejemplo, tetrametilamonio). Como aniones se consideran: fluoruro, tetrafluoroborato, sulfonatos, como sulfonato de metilo, sulfonato de benceno, sulfonato de tolueno, sulfato, sulfato de metilo, sulfitos, fosfatos como fosfato de metilo, fosfato de etilo, fosfato de dimetilo, fosfonatos como ésteres metílicos de metilfosfonato, fosfitos, nitratos, nitritos, haluros, pseudohaluros e hidróxidos. Además son adecuados los compuestos básicos como los hidróxidos de metal alcalino o alcalino-térreo, carbonatos de metal alcalino o alcalino-térreo, hidrocarbonatos de metal alcalino o alcalino-térreo. Si se proporciona agua en forma de agua potable o de agua desmineralizada, entonces debe emplearse de manera conveniente un electrolito auxiliar, además de los monómeros. Esto no aplica si los monómeros empleados (por ejemplo ácido acrílico) contribuyen ellos mismos de manera considerable a la conductividad. La conductividad de del líquido de electrólisis debe ser en lo posible de al menos aproximadamente 100 PS/cm, preferiblemente de al menos 500 PS/cm.

El líquido de electrólisis también puede contener monómeros insolubles o difícilmente solubles en agua así como un solubilizante. Como solubilizante se consideran con frecuencia (principalmente en los casos cuando no se desean los correspondientes productos secundarios de redox) preferentemente componentes que no tienen una alta susceptibilidad redox. Como solubilizantes se emplean preferiblemente éteres, principalmente tetrahidrofurano. Otros solubilizantes que se ofrecen en la práctica son: compuestos de éter como dioxano, poliéteres, polietilenglicoles, alcoholes primarios, secundarios y terciarios (como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, ter-butilalcohol, 2-butanol, etandiol, propan(1,2)diol o propan(1,3)diol), Cetonas (como acetona o metilacetona), acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido(DMSO) o líquidos iónicos que en general se componen de, por ejemplo: cationes de dialquilimidazolio, N,N',N"-hexaalquilguanidinio, alquilpiridinio, tetraalquilamonio y/o tetraalquilfosfonio y cloruro, bromuro, yoduro, tetrafluoroborato, tetracloroaluminato, tetracloroferrato(III), hexafluorofosfato, trifluorometanosulfonato, alquilsulfonato, bencenosulfonato, como aniones.

La polimerización por radicales libres se realiza la mayoría de las veces como una polimerización en solución, como una polimerización en emulsión o como una polimerización en suspensión inversa.

Pueden emplearse aceptadores de radicales a los que los radicales generados electroquímicamente pueden transferir su función radical.

Los aceptadores de radical son frecuentemente los llamados reguladores de cadena (compuestos a los que puede transferirse la función radical), compuestos conocidos como los mercaptanos. Como aceptadores de radicales han de mencionarse principalmente: mercaptoalcanoles (como mercaptoetanol), ácidos mercaptocarboxílicos (como ácido 3-mercaptopropiónico), tetrahidrofurano, ter-butanol, iso-propanol, compuestos ter.-alquilo solubles en agua, ácido ascórbico, peróxidos como peroxodisulfatos o hidroperóxidos como ter-butilhidroperóxido, aminas, fosfitos, aromáticos con hidrógenos bencílicos tales como, por ejemplo, tolueno, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo. El empleo de los aceptadores de radicales o los agentes de transferencia de radicales libres hace posible retirar la función radical de la superficie del ánodo y de esta manera aumentar el espacio efectivo de reacción.

Si como agentes de transferencia de radicales libres se usan sustancias que se conocen de la Controlled Radical Polymerisation (CRP), entonces la polimerización puede volverse una polimerización por radicales libres viva mediante una iniciación electroquímica. Este método permite la preparación de polímeros con estructura de bloques, polímeros de estrella, copolímeros injertados, polímeros telequímicos así como generalmente de polímeros con polidispersidad particularmente baja. Se proponen los agentes conocidos de la Atomic Transfer Radical Polymerisation (reversada) (ATRP), de la Reversible Chain-Transfer Polymerisation (RAFT), de la Nitroxide Mediated Polymerisation (NMP), Diphenylethylen-Polymerisation (DPE). Para la ATRP (reversada) como catalizadores se usan haluros u óxidos de metales de transición que se acomplejan mediante ligantes (la mayoría de las veces polidentados) y se llevan (al menos parcialmente) a solución. Los más comunes son:

Sales de Cu-I y sales de Cu-II, principalmente óxidos, cloruros o bromuros, sales de Fe-II y sales de Fe-III, como cloruro o sulfato de Fe-II, sales de Ni-II y sales de Ni-III, como cloruro o bromuro. Como ligantes se usan la mayoría de las veces 2,2'-bipiridinas (también opcionalmente sustituida), por ejemplo: 4,4'-dialquil-2,2'-bipiridina, pentametildietilentriamina (PMDETA), tris(2-dimetilaminoetil)amina, trifenilfosfina o bases de Schiffs de 2-piridinaldehído y aminas primarias. En el caso de RAFT éstas son ditioésteres, tritiocarbonatos y xantogenatos, en el caso de NMP N-óxidos como por ejemplo 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) y en el caso de la polimerización DPE 1,1-diariletenos como 1,1-difeniletileno.

Normalmente, el líquido de electrólisis tiene un pH de 0 a 14, preferiblemente de 1 a 12. Este valor de pH se determina por medio de un electrodo de vidrio estándar.

Con frecuencia, la tensión de electrólisis se ajusta de tal modo que la densidad de corriente es de 0,05 a 100 mA/cm<sup>2</sup>, preferiblemente de 0,1 a 80 mA/cm<sup>2</sup> y particularmente preferible de 1 a 40 mA/cm<sup>2</sup>.

Como tensión de electrólisis se emplea un voltaje continuo o voltaje alterno, y en el caso de un voltaje alterno se prefiere una frecuencia de inversión de polaridad de 50 Hz a 1 mHz.

Los monómeros se presentan como monómeros neutrales, como monómeros catiónicos y/o como monómeros aniónicos. Pueden emplearse básicamente todos los monómeros polimerizables por radicales libres. Por ejemplo, pueden usarse:

- 5
- Arilalquenos y heteroarilalquenos, opcionalmente sustituidos como, por ejemplo: estireno, alfa-metil-estireno, vinilpiridina, ácido 4-vinilfenilsulfónico, ácido 4-vinilbenzoico, ácido 4-vinilftálico y sus sales
- 10
- compuestos de alilo y metalilo como, por ejemplo: alcohol alílico, éter alil(polialcoxi), ácido aliilsulfónico, alcohol metalílico, metalil(polialcoxi)éter, ácido metalilsulfónico, 3-aliloxi-1,2-propandiol, 3-aliloxi-1,2-propandiol, 3-aliloxi-1,2-propandiol(polialcoxil)éter, 3-metaliloxi-1,2-propandiol, 3-metaliloxi-1,2-propandiol(polialcoxil)éter, isoprenol, éter de isoprenolalquilo, éter de isoprenoil(polialcoxi)
  - éter de vinilo como, por ejemplo, éter de 1-butilvinilo, éter de isobutilvinilo, éter de aminopropilvinilo, éter de etilenglicolmonovinilo, éter de 4-hidroxibutilmonovinil, alcóxidos de éter de vinilo,
  - ésteres de vinilo como, por ejemplo, acetato de vinilo, carbamato de vinilo
- 15
- aldehídos y cetonas vinílicos como, por ejemplo, acroleína, metacroleína, vinil-1,3-dioxolano, crotonaldehído, 3-oxo-1-buteno
  - compuestos de acrílicos y metacrílicos
    - 20
      - ácido acrílico y ácido metacrílico, sus sales y sus ésteres como, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, acrilatos de (metil)-polioxialquilo, metacrilatos de (metil)polioxialquilo, (met)acrilato de 2,3-hidroxipropilo,
      - acrilamidas y metacrilamidas, opcionalmente sustituidas, como acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-isopropil-acrilamida, N-metacriloil-glicinamida, ácido acrilamidometilpropilsulfónico (AMPS), cloruro de acrililoiloxietiltrimetilamonio
      - 25
        - acrilonitrilo y metacrilonitrilo
  - ácidos policarboxílicos insaturados y sus derivados como, por ejemplo: ácido maléico, anhídrido maléico, mono- y dimaleatos como, por ejemplo: maleato de dimetilo, maleato de monometilo, maleato de dietilo, maleato de etilo, maleato de dibutilo, monomaleato de poli(oxialquilenmonometiléter), dimaleato de poli(oxialquilenmonometiléter), amidas de ácido maléico (maleamidas) como, por ejemplo, amida de ácido maléico – ácido sulfanílico (sulfanilamida de ácido maléico), maleamida de poli(oxialquilenmonometiléter), maleamida de poli(oxialquileno), monoanilida de ácido maléico, maleimidias como, por ejemplo, maleimida, maleimida de N-etilo, ácido itacónico y anhídrido itacónico, mono(di)itaconatos como, por ejemplo: itaconato de dimetilo, itaconato de monometilo, itaconato de dietilo, itaconato de monoetilo,
  - 30
    - itaconato de mono-poli(oxialquilenmonometiléter), itaconato de di-poli(oxialquilenmonometiléter), itaconamidas como, por ejemplo: itaconamida de mono-metilpolioxialquileno, ácido 2,4-hexandienoico
  - 35
    - Compuestos vinílicos de azufre y de fósforo
      - 40
        - alquilvinilsulfonas
        - vinilsulfonas
        - ácidos alquenosulfónicos como, por ejemplo, ácido 2-acrilolamido-2-metilpropansulfónico, ácido vinilbencenosulfónico, ácidos vinilsulfónicos, acrilatos de 3-sulfopropilo
        - sulfonato de metalilo, etil-sulfato de ácido metacrílico, etil-sulfato de [2-(acrililoxi)etil]trimetilamonio
        - ácido vinilfosfónico
    - N-Vinilamidas como, por ejemplo: 1-vinil-2-pirrolidona, 1-vinil-2-piperidina, 1-vinil-2-caprolactama, 5-vinilcarbazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, N-vinilacetamida, N-vinilformamida

- compuestos fosforados de vinilo como ácidos fosfónicos y fosfatos como, por ejemplo: fosfato de 2-hidroxietilacrilato, fosfato de 2-hidroxietilmetacrilato, fosfocolmaleamida, fosfocolacrilamida, fosfocolmetacrilamida.

5 - alquenos y sus derivados: 2-buten-1,4-diol (así como sus polioxialquilatos), 3,4-dihidroxi-1-buteno (así como sus polioxialquilatos), dimetilvinilcarbinol (así como sus polioxialquilatos), prenil (así como sus polioxialquilatos), 3-metil-3-buten-2-ol (así como sus polioxialquilatos)

En el caso de todos los monómeros con grupos aniónicos (ácidos carboxílicos, ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos, fosfatos) también son adecuados sus sales del grupo de los metales alcalinos y alcalino-térreos, compuestos de amonio.

10 Respecto de la configuración del dispositivo de electrólisis que se emplea con frecuencia puede decirse lo siguiente: preferiblemente se disponen los electrodos en un plano paralelo porque en esta forma de realización se da una distribución de corriente homogénea en una hendidura pequeña de los electrodos. La superficie de los electrodos y el espacio entre los electrodos de crearse generalmente de tal modo que tenga lugar un intercambio de materia que sea tan intenso como sea posible entre la solución y la capa de difusión de la superficie. Para este propósito pueden aplicarse en el espacio entre los electrodos unos interruptores de flujo hechos de un material que no sea electroconductor, los cuales favorezcan un comportamiento turbulento del flujo. Estos interruptores de flujo pueden tener la forma de rombos, aletas o canales. También es posible una disposición paralela en el plano de rejillas de electrodos, electrodos de metal expandidos, redes de electrodos, por los cuales se conduce la mezcla de reacción. Las áreas acabadas de los electrodos pueden tener una estructura fina de aletas, canales, rombos, etc. En este caso, los electrodos pueden aplicarse preferentemente de manera individual o de manera que varios estén apilados. 15 En este último caso se trata del uso de electrodos apilados que pueden conectarse en serie de una manera bipolar en la llamada celda de placas apiladas. Las celdas divididas con una disposición de electrodos paralelos en el plano o electrodos con forma de cartuchos se emplean preferentemente cuando el cátodo debe separarse del ánodo (este es entonces el líquido de electrólisis) para excluir las reacciones químicas secundarias, por ejemplo, o para simplificar la subsiguiente separación de sustancias. Como medio de separación pueden usarse membranas de intercambio iónico, membranas microporosas, diafragmas, tejidos para filtros de materiales que no conducen electrones, fritas de vidrio y cerámicas porosas. Preferentemente, en las celdas divididas también se disponen los electrodos en plano paralelos puesto que en esta forma de realización, en pequeñas hendiduras de los electrodos se ha una distribución de flujo homogénea. Estos dos tipos de celdas que se explican pueden adaptarse de manera correspondiente en el dimensionamiento de su tamaño desde el tamaño de laboratorio por el tamaño industrial hasta la producción. La mezcla de reacción fluye a través de las celdas no divididas, en cuyo caso la velocidad de flujo es con frecuencia de 0,1 m/s - 3 m/s. En el caso de celdas divididas de electrólisis la velocidad de flujo del ánodo es con frecuencia de 0,1 m/s - 3 m/s. El método también puede operarse bajo presión. 20 25 30

Por lo regular, la distancia entre el cátodo y el ánodo es de 0,2 a 30 mm, preferiblemente de 1 a 10 mm.

35 En una forma de realización de la invención la polimerización por radicales libres se realiza en una forma continua de operación. Varios de los dispositivos de electrólisis arriba descritos pueden conectarse en serie de tal modo que el líquido de electrólisis se conduce de un dispositivo de electrólisis al siguiente. La mezcla de reacción puede circular. En principio, prácticamente todos los aparatos de proceso continuos conocidos pueden equiparse con las celdas de electrólisis correspondientes o incluso pueden ser parte de las celdas de electrólisis (en este contexto, por ejemplo, pueden mencionarse reactores tubulares y de haz de tubos, reactores de bucle y reactores de spinning-disc). En el caso de una operación por lotes, en el recipiente agitado se configuran uno o varios ciclos en los que se han incorporado los tipos de celda de reacción previamente mencionados. 40

45 En otra forma de realización de la presente invención la polimerización por radicales libres se realiza de una manera de operación discontinua o semi-discontinua en el dispositivo de electrólisis. En este caso el ánodo y/o el cátodo pueden configurarse como segmentos de elemento de mezclado de un dispositivo mezclador con el cual se ha equipado el dispositivo de electrólisis. Además, los dispositivos de electrólisis pueden integrarse a una o varias tuberías de bypass (desviación) que se conectan al tanque con agitador y a través de las cuales se bombea la mezcla de reacción.

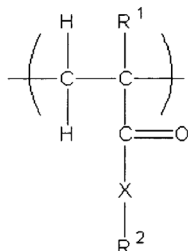
Según el método de la invención también pueden producirse polímeros.

50 Estos polímeros pueden presentarse como copolímeros que contienen unidades estructurales de monómero ácido y unidades estructurales de macromonómero poliéter. Como monómero ácido deben entenderse los monómeros que tienen al menos un enlace doble de carbono, que son copolimerizables por radicales libres y los cuales reaccionan en medio acuoso como ácidos. Además, como monómero ácido también deben entenderse los monómeros que tienen al menos un doble enlace de carbono, que son copolimerizables por radicales libres y que debido a la reacción de hidrólisis forman una función ácida en medio acuoso y reaccionan como ácido en medio acuoso 55 (ejemplo: anhídrido maléico). Los macromonómeros de poliéter son compuestos copolimerizables por radicales libres con al menos un enlace doble de carbono que tienen al menos dos átomos de oxígeno de éter y con la

condición de que las estructuras de macromonomero de poliéter que están contenidas en el copolímero tienen cadenas laterales que contienen al menos dos átomos de oxígeno de éter.

Es típica la unidad estructural de monómero ácido según una de las fórmulas generales (la), (lb), (lc) y/o (ld)

(la)



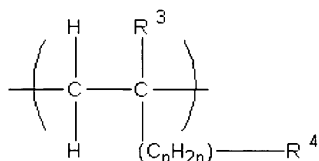
5 donde

R¹ es igual o diferente (es decir, sustituido dentro del polímero de manera igual o diferente) y representa H y/o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>, no ramificado o ramificado (preferiblemente H o CH<sub>3</sub>);

X es igual o diferente y representa NH-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) donde n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) donde n = 1, 2, 3 o 4 (preferible NH-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) y/o es una unidad que no está presente (es decir que -X no está presente);

10 R² es igual o diferente y representa OH, SO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, O-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> y/o C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H sustituido en posición para, con la condición de que si X es una unidad que no está presente, R² representa OH;

(lb)



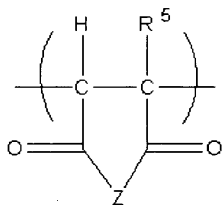
donde

15 R³ es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no ramificado o ramificado (preferiblemente CH<sub>3</sub>);

n = 0,1,2,3 o 4

R⁴ es igual o diferente y representa SO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, O-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> y/o C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H presente en forma para-sustituída;

(lc)

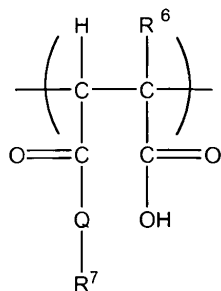


donde

20 R⁵ es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>, no ramificado o ramificado, (preferiblemente H);

Z igual o diferente y representa O y/o NH;

(Id)



donde

R<sup>6</sup> igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, no ramificado o ramificado (preferiblemente H);

Q es igual o diferente y representa NH y/o O;

5 R<sup>7</sup> es igual o diferente y representa H, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-SO<sub>3</sub>H donde n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OH donde n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> donde n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> donde n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-SO<sub>3</sub>H, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> y/o (C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)<sub>e</sub>-O-(A'O)<sub>α</sub>-R<sup>9</sup> donde m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> donde x' = 2, 3, 4 o 5 (preferiblemente x' = 2) y/o CH<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H-, α = un número entero de 1 a 350 (preferiblemente α = 15 - 200) donde R<sup>9</sup> es igual o diferente y representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> no ramificado o ramificado (preferiblemente CH<sub>3</sub>).

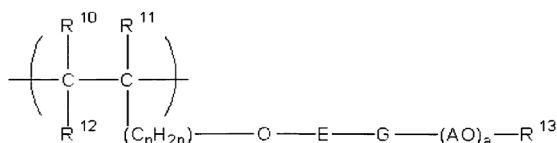
10 Respecto de R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>7</sup> en las fórmulas estructurales Ia, Ib y Id ha de anotarse que las funciones ácidas correspondientes pueden presentarse en forma desprotonizada (en el polímero) principalmente en caso de adicionar bases (formación de sal).

La forma de expresión, utilizada previamente y en lo sucesivo, "igual o diferente" debe significar respectivamente constancia o variabilidad del polímero generado por el método de la invención.

15 En la práctica, como monómero ácido con frecuencia se emplea ácido metacrílico, ácido acrílico, anhídrido maléico, un hemiéster del ácido maléico o una mezcla de varios de estos componentes.

En una forma típica de realización la unidad estructural de macromonómero de poliéster se presenta según una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



20 donde

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son respectivamente iguales o diferentes y representan independientemente entre sí H y/o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> no ramificado o ramificado (preferiblemente H y/o CH<sub>3</sub>);

25 E es igual o diferente y representa un grupo alqueno de C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, no ramificado o ramificado (si bien C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> o C<sub>6</sub> son cada uno típico, se prefiere sin embargo C<sub>2</sub> y C<sub>4</sub>), un grupo ciclohexilo, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> presente en forma sustituida orto, meta o para y/o una unidad que no está presente (es decir que -E no está presente);

G es igual o diferente y representa O, NH y/o CO-NH con la condición de que si E es una unidad que no está presente, G también es una unidad que no está presente (es decir que -G no está presente);

A es igual o diferente y representa C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> donde x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferiblemente x = 2) y/o CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);

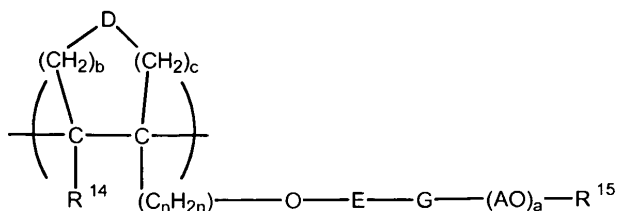
n es igual o diferente y representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;



a es igual o diferente y representa un número entero de 2 a 350 (preferiblemente 10 - 200);

R<sup>13</sup> es igual o diferente y representa H, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, no ramificado o ramificado, CONH<sub>2</sub>, y/o COCH<sub>3</sub> (preferiblemente H, CH<sub>3</sub>);

(IIb)



5 donde

R<sup>14</sup> es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, no ramificado o ramificado, (preferiblemente H);

E es igual o diferente y representa un grupo alquileo de C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, no ramificado o ramificado, (preferiblemente C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), un grupo ciclohexilo, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> presente con sustitución en posición orto, meta o para y/o un unidad no presente (es decir que -E no está presente);

10 G es igual o diferente y representa una unidad no presente, O, NH y/o CO-NH con la condición de que si E es una unidad no presente, G también es una unidad que no está presente (es decir que -G no está presente);

A es igual o diferente y representa C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> donde x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferiblemente x = 2) y/o CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);

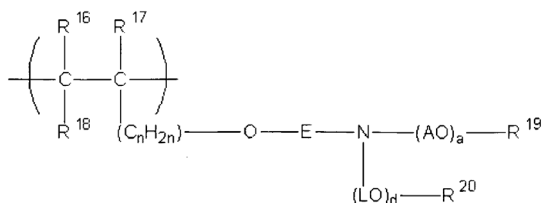
n es igual o diferente y representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a es igual o diferente y representa un número entero de 2 a 350 (preferiblemente 10 - 200);

15 D es igual o diferente y representa una unidad no presente (es decir que -D no está presente), NH y/u O, con la condición de que si D es una unidad que no está presente: b = 0, 1, 2, 3 o 4 y c = 0, 1, 2, 3 o 4, en cuyo caso b + c = 3 o 4, y con la condición de que si D es NH y/o O: b = 0, 1, 2 o 3, c = 0, 1, 2 o 3, en cuyo caso b + c = 2 o 3;

R<sup>15</sup> es igual o diferente y representa H, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, no ramificado o ramificado, CONH<sub>2</sub>, y/o COCH<sub>3</sub> (preferiblemente H);

(IIc)



20

donde

R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son respectivamente iguales o diferentes y representan independientemente entre sí H y/o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>, no ramificado o ramificado (preferiblemente H y/o CH<sub>3</sub>);

25 E es igual o diferente y representa un grupo alquileo de C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, no ramificado o ramificado (preferiblemente C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> o C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), un grupo ciclohexilo, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> presente en forma sustituida en posición orto, meta o para y/o una unidad no presente (es decir que -E no está presente);

A es igual o diferente y representa C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> donde x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferiblemente x = 2) y/o CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);

n es igual o diferente y representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

L es igual o diferente y representa  $C_xH_{2x}$  donde  $x = 2, 3, 4$  y/o  $5$  (preferiblemente  $x = 2$ ) y/o  $CH_2-CH(C_6H_5)$ ;

a es igual o diferente y representa un número entero de  $2$  a  $350$  (preferible  $10 - 200$ );

d es igual o diferente y representa un número entero de  $1$  a  $350$  (preferiblemente  $10 - 200$ );

$R^{19}$  es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de  $C_1-C_4$ , no ramificado o ramificado, (preferiblemente H),

5  $R^{20}$  es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de  $C_1 - C_4$  no ramificado (preferiblemente H).

En general puede decirse que las cadenas laterales de poli-alcoxi  $(AO)_a$  de los macromonómeros poliéter si bien son en su mayoría cadenas laterales puras polietoxi, sin embargo no es raro que también se presenten cadenas laterales mezcladas de poli-alcoxi, principalmente aquellas que contienen grupos tanto propoxi como también etoxi. En la práctica, con frecuencia se emplea como macromonómero de poliéter isoprenol alcoxilado (3-metil-3-buten-1-ol alcoxilado) y/o éter de hidroxibutilvinilo alcoxilado y/o alcohol (met)alílico alcoxilado (se prefiere alcohol alílico frente al alcohol metálico) normalmente cada uno con un número promedio aritmético de grupos oxialquilenos de  $4$  a  $400$ , con frecuencia de  $10$  a  $50$ . Particularmente se prefiere éter de hidroxibutilvinilo alcoxilado.

Además del monómero y del macromonómero poliéter pueden emplearse además otros tipos de monómero.

15 Las unidades estructurales de macromonómero poliéter pueden presentarse además en forma de unidades estructurales alcoxiladas de prenil, dimetilcarbinol, unidades estructurales alcoxiladas, viniladas de metilpolietilenglicol, acrilatos o metacrilatos alcoxilados, acrilamidas o metacrilamidas alcoxiladas, metacrilatos de poli(éter de oxialquilenmonoalquilo) acrilatos de poli(éter de oxialquilenmonoalquilo). Los pesos moleculares del polímero pueden ajustarse de cualquier manera mediante la intensidad de corriente (concentración de radicales libres) y/o mediante el uso de reguladores de cadena. Las masas molares pueden ajustarse por lo regular entre

20  $5000$  g/mol y  $300000$  g/mol.

Además, los polímeros descritos previamente pueden usarse para aglutinantes hidráulicos y/o para aglutinantes hidráulicos latentes. Principalmente debido a la estructura típica, particularmente uniforme del polímero, su efecto dispersante en los aglutinantes arriba mencionados es por lo regular particularmente bueno.

25 Sin embargo, el uso del polímero no se limita a esto porque con el método de la invención pueden prepararse polímeros de alta pureza para la industria alimentaria y para la industria farmacéutica, por ejemplo (sin iniciadores o productos de descomposición de iniciadores).

A continuación, la invención se describirá con mayor detalle por medio de ejemplos de realización.

### Ejemplo 1)

Polimerización de un metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) con una celda de flujo continuo no dividida

30 **Ánodo:** electrodo de diamante reforzado con boro, con  $2000$  ppm de boro

**Cátodo:** electrodo de diamante reforzado con boro, con  $2000$  ppm de boro

Distancia entre electrodos:  $2$  mm

Voltaje:  $3$  V corriente continua

Intensidad de corriente:  $0,1$  A

35 **Electrolito:**  $H_2SO_4$  acuoso

Área de electrodo del ánodo:  $10$  cm<sup>2</sup>

Se mezclaron  $30,0$  g de metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) ( $M_n = 475$  g/mol) en  $120,00$  g de  $H_2O$  y se juntaron con  $0,5$  g de  $H_2SO_4$  concentrado. Esta solución se lava durante todo el ensayo con nitrógeno. La polimerización se realiza a temperatura ambiente.

40 La solución se impulsa con una bomba por una celda de flujo continuo. En esta celda de flujo continuo ambos electrodos se fijan a una distancia de  $2$  mm. La solución fluye por una hendidura de  $2$  mm de ancha. La solución

abandona la celda y se impulsa de nuevo al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y de este modo pasa cerca de 100 veces por la superficie de los electrodos antes de que finalice la reacción. Después de 3 h puede detectarse un incremento ostensible de la viscosidad. El cromatograma de permeación del gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 260000 g/mol y una completa conversión del monómero.

#### 5 Ejemplo 2)

Copolimerización de metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) con ácido metacrílico y un regulador de cadena con una celda de flujo continuo no dividida y ácido sulfúrico como electrolito. El montaje y el método como en el ejemplo 1.

10 Se mezclaron 30,0 g de metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) ( $M_n = 475$  g/mol) en 120,00 g de H<sub>2</sub>O y se adicionaron 5,43 g de ácido metacrílico y se juntaron con 0,5 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 0,27 g de ácido 3-mercaptopropiónico. Esta solución se lava durante todo el ensayo con nitrógeno. La polimerización se realiza a temperatura ambiente. Se estableció una intensidad de corriente de 0,3 A a 3,5 V. La solución se transporta con una bomba a través de una celda de flujo continuo. En una celda de flujo continuo ambos electrodos se fijan a una distancia de 2 mm. La solución fluye a través de la hendidura de 2 mm de ancho. La solución abandona la celda y se transporta de nuevo al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y pasa de este modo cerca de 100 veces por la superficie de los electrodos antes de que finalice la reacción. Después de 6 h puede detectarse un incremento ostensible de la viscosidad de la solución transparente. El cromatograma de permeación de gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 50000 g/mol y una conversión completa de los monómeros empleados. La solución de polímero se neutralizó después con 12,0g de NaOH al 20% a un pH de 6,5.

#### 20 Ejemplo 3)

Copolimerización de metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) con ácido metacrílico y Regulador de cadena con una celda de flujo continuo no dividida y ácido clorhídrico como electrolito. El montaje y el método como en el ejemplo 1)

25 Se mezclan 30,0g de metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) ( $M_n = 475$ g/mol) en 120,00g de H<sub>2</sub>O y se adicionan 5,43 g de ácido metacrílico y se juntan con 1,47 g de HCl al 25 % y 0,54 g de ácido 3-mercaptopropiónico. Esta solución se lava con nitrógeno durante todo el ensayo. La polimerización se realiza a temperatura ambiente.

30 Se estableció una intensidad de corriente de 0,3 A a 4,3 V. La solución se transporta con una bomba a través de una celda de flujo directo. En esta celda de flujo directo se fijan ambos electrodos a una distancia de 2 mm. La solución fluye por la hendidura de 2 mm de ancho. La solución abandona la celda y se transporta de nuevo al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y pasa de este modo cerca de 100 veces por la superficie de los electrodos antes de que finalice la reacción. Después de 7 h puede detectarse un incremento en la viscosidad de la solución transparente. El cromatograma de permeación de gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 32745 g/mol y un contenido de polímero de 82 %. La solución de polímero se neutralizó a continuación con 12,5 g de NaOH al 20 % a un pH de 6,5.

#### 35 Ejemplo 4)

Polimerización de un metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) con una celda de flujo no dividida a pH 7. El montaje y el método son como en el ejemplo 1.

40 Se mezclaron 30,0 g de metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) ( $M_n = 475$  g/mol) en 120,00 g de H<sub>2</sub>O y se juntaron con 0,89 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esta solución se ajusta a un pH 7 con NaOH al 20%. Durante todo el ensayo esta solución se lava con nitrógeno. La polimerización se realiza a temperatura ambiente. Se estableció una intensidad de corriente de 0,1 A a 4,0 V. Durante la reacción se mantuvo el pH en 7 con NaOH al 2,5%. La solución se transporta con una bomba a través de una celda de flujo continuo. En esta celda de flujo continuo se fijan ambos electrodos a una distancia de 2 mm. La solución fluye a través de la hendidura de 2 mm. La solución abandona la celda y se transporta de nuevo al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y pasa de este modo cerca de 100 veces por la superficie de los electrodos antes de que finalice la reacción. Después de 7h puede detectarse un incremento ostensible de la viscosidad de la solución transparente. El cromatograma de permeación de gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 141000 g/mol y un contenido de polímero de 87 %.

#### Ejemplo 5)

50 Copolimerización de 3-metil-3-buten-1-ol etoxilado (= Isoprenol-PEG500) con acrilato de 2-hidroxietilo en una celda de flujo continuo no dividida a pH 1. El montaje y el método son como en el ejemplo 1)

Se mezclan 30,0 g de 3-metil-3-buten-1-ol etoxilado (0,06 mol) ( $M_w = 500$  g/mol) en 120,00 g de  $H_2O$  y se juntan con 1,5 g de  $H_2SO_4$  concentrado. A continuación se adicionan a temperatura ambiente 10,44 g de acrilato de hidroxietilo (0,09 mol) y 0,54 g de ácido 3-mercaptopropiónico.

5 Esta solución se lava con nitrógeno durante todo el ensayo. La polimerización se realiza a temperatura ambiente. Se estableció una intensidad de corriente de 0,3 A a 4,2 V.

La solución se transporta con una bomba a través de una celda de flujo continuo. En esta celda de flujo continuo se fijan ambos electrodos a una distancia de 2 mm. La solución fluye a través de la hendidura de 2 mm. La solución abandona la celda y se transforma de nuevo al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y pasa de este modo cerca de 100 veces por la superficie de los electrodos antes de que finalice la reacción.  
10 Después de 4 h puede detectarse un incremento ostensible de viscosidad de la solución transparente. El cromatograma de permeación de gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 21070 g/mol y un contenido de polímero de 56 %.

### Ejemplo 6)

15 Polimerización de acrilato de 2-hidroxietilo en una mezcla de tetrahidrofurano/agua con una celda de flujo continuo no dividida. El montaje y el método son como en el ejemplo 1)

Se diluyen 30,0 g de acrilato de 2-hidroxietilo en 60,0 g de agua y 60,0 g de tetrahidrofurano. Como electrolito se adicionan 0,5 g de  $K_2SO_4$ , 0,5 g de ácido 3-mercaptopropiónico y 1,0 g de  $H_2SO_4$  de 98 % y se disuelven. Esta solución no se lava con nitrógeno. Se estableció una intensidad de corriente de 0,3 A a 4,0 V. La polimerización se realiza a temperatura ambiente. La solución se transporta a través de una celda de flujo continuo con una bomba. En esta celda de flujo continuo se fijan ambos electrodos a una distancia de 2 mm. La solución fluye a través de la hendidura de 2 mm. La solución abandona la celda y se transporta de nuevo al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y pasa de este modo cerca de 100 veces por la superficie de los electrodos antes de que finalice la reacción. Después de 6 h el cromatograma de permeación de gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 19400 g/mol y un contenido de polímero de 71 %.

### 25 Ejemplo 7)

Polimerización de ácido acrílico en una mezcla de tetrahidrofurano/agua con una celda de uso continuo no dividida a pH 1

Ánodo: electrodo de diamante reforzado con boro, con 2000 ppm de boro

Cátodo: electrodo de diamante reforzado con boro, con 2000 ppm de boro

30 Distancia entre electrodos: 2 mm

Voltaje: 5,9 V corriente continua

Intensidad de corriente: 1,3 A

Electrolito:  $H_2SO_4$  acuoso

Área de electrodo del ánodo:  $52 \text{ cm}^2$

35 El montaje es similar a los ejemplos precedentes aunque se usó un montaje experimental más grande. El procedimiento fu el mismo que en los ejemplos previos.

Se disuelven 54,0 g de ácido acrílico en 60,0 g de agua y 27,0 g de tetrahidrofurano. Como electrolito se adicionan y se disuelven 2,0 g de  $H_2SO_4$ , 1,04 g de ácido 3-mercaptopropiónico. Esta solución no se lava con nitrógeno. Se instaló una intensidad de corriente de 1,3 A a 5,9 V. La polimerización se realiza a temperatura ambiente. La solución se transporta a través de una celda de flujo continuo con una bomba. En esta celda de flujo continuo se fijan ambos electrodos a una distancia de 2 mm. La solución fluye a través de la hendidura de 2 mm. La solución abandona la celda y se transporta de vuelta al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y pasa de este modo cerca de 90 veces la superficie de los electrodos antes de que finalice la reacción. Después de 5 h el cromatograma de permeación de gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 29154 g/mol y un contenido de polímero de 80 %. La polidispersidad del polímero es de 1,44.  
40  
45

**Ejemplo 8)**

Copolimerización de un metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) con ácido metacrílico, regulador de cadena y tetrahidrofurano como solubilizante con una celda de uso continuo no dividida y ácido sulfúrico acuoso como electrolito. El montaje y el método son como en el ejemplo 7

- 5 Se adicionan 30,0 g de metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) ( $M_n = 500$  g/mol) a 80,00 g de  $H_2O$ , 40,0 g de tetrahidrofurano y 10,32 g de ácido metacrílico, se mezclan y se juntan con 1,0 g de  $H_2SO_4$  concentrado y 0,52 g de ácido 3-mercaptopropiónico. Esta solución se lava con nitrógeno durante todo el experimento. La polimerización se realiza a temperatura ambiente. Se establece una intensidad de corriente de 1,3 A a 5,2 V. La solución se transporta a través de una celda de flujo continuo con una bomba. En esta celda de flujo continuo se fijan ambos
- 10 electrodos a una distancia de 2 mm. La solución fluye a través de la hendidura de 2 mm. La solución abandona la celda y se transporta de vuelta al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y pasa de este modo cerca de 50 veces por la superficie de los electrodos antes de que finalice la reacción. Después de 3 h puede detectarse un incremento ostensible de la viscosidad de la solución transparente. El cromatograma de permeación de gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 43800 g/mol y la conversión total de los monómeros empleados. El tetrahidrofurano se removió a continuación por medio de destilación al vacío. La solución de polímero se neutralizó a continuación con 19,27g de NaOH al 20% a un pH de 6,5.
- 15

**Ejemplo 9)**

Polimerización de ácido acrílico en una mezcla de tetrahidrofurano/agua con una celda de uso continuo, no dividida, a pH 2

- 20 Se disuelven 54,0 g de ácido acrílico en 60,0 g de agua y 27,0 g de tetrahidrofurano. Como electrolito se adicionan 2,0 g de  $H_2SO_4$ , 1,04 g de ácido 3-mercaptopropiónico y se disuelven. La solución se ajustó a un pH 2 con 6,50 g de NaOH al 20%. Esta solución no se lavó con nitrógeno. Se estableció una intensidad de corriente de 1,3 A a 5,9 V. La polimerización se realiza a 40 °C. La solución se transporta a través de una celda de flujo continuo con una bomba. En una celda de flujo continuo se fijan los dos electrodos a una distancia de 2 mm. La solución fluye por la hendidura
- 25 de 2 mm de ancho. La solución abandona la celda y se transporta de vuelta al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y pasa de este modo cerca de 120 veces por la superficie de los electrodos, antes de que finalice la reacción. Después de 7 h el cromatograma de permeación de gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 29848 g/mol y un contenido de polímero de 50 %. La polidispersidad del polímero es de 1,43.

**Ejemplo 10)**

- 30 Copolimerización de metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) con ácido metacrílico y regulador de cadena con una celda de uso continuo no dividida y ácido sulfúrico acuoso como electrolito. El montaje y el método son como en el ejemplo 7.

- Se adicionaron 60,0 g de metacrilato de éter monometílico de poli(etilenglicol) ( $M_n = 475$  g/mol) en 72,00 g de  $H_2O$  y 10,32 g de ácido metacrílico, se mezcla y se junta con 2,0 g de  $H_2SO_4$  concentrado y 1,04 g de ácido 3-mercaptopropiónico. Esta solución se lava con nitrógeno durante todo el ensayo. La polimerización se realiza a temperatura ambiente. Se estableció una intensidad de corriente de 1,3 A a 5,3 V. La solución se transporta con una bomba a través de una celda de flujo continuo. En esta celda de flujo continuo se fijan ambos electrodos a una distancia de 2 mm. La solución fluye a través de la hendidura de 2 mm. La solución abandona la celda y se transporta de vuelta al recipiente de almacenamiento. La solución recircula de esta manera y pasa de este modo
- 35 cerca de 50 veces por la superficie de los electrodos antes de que finalice la reacción. Después de 5 h puede detectarse un incremento ostensible de viscosidad de la solución transparente. El cromatograma de permeación de gel (GPC) muestra un polímero con un peso medio de 54121 g/mol y la conversión completa de los monómeros empleados.
- 40

- La verificación del efecto dispersante de los polímeros de la invención se efectuó en una mezcla de mortero según DIN EN 1015-3.
- 45

Secuencia de mezclado de la mezcla de mortero:

- Se homogenizan en seco 600 g de polvo de cemento y se adicionan a un mezclador RILEM. La cantidad de agua necesaria correspondiente a un valor a/c se adiciona luego y se efectúa el mezclado por 30 s a 140 r/min (nivel I). La adición de la mezcla de arena se efectúa luego con la ayuda de un embudo mientras el mezclador está corriendo y el mezclado se efectúa por 30 s a 140 r/min (nivel I). Después de hacer una pausa en el mezclado de 1,5 min y de que los bordes se hayan limpiado, se adiciona una cantidad correspondiente de plastificante. Se efectúa el mezclado por otros 60 s a 285 r/min (nivel II) y a continuación se determinó la medida de flujo (medida de dilatación) golpeando 15 veces en una mesa de asentamiento con el cono de Hagermann.
- 50

Formulación de la mezcla de mortero para la prueba de mortero

Ensayo de mortero		
Composición	Valor Ar/C <sup>(a)</sup> = 2.2	Peso [g]
Complementos	Arena de cuarzo 30 %	178.2
	Arena estándar 0/0.25 70 %	415.8
Cemento	CEM 142.5R <sup>(b)</sup>	270.0
Fundente <sup>(c)</sup>	(solución al 20%)	2.7
Agua		<sup>(d)</sup>
<sup>(a)</sup> valor Ar/C = calor arena/cemento = $\Sigma$ arena [g] + cemento [g] <sup>(b)</sup> procedencia de cemento: Karlstadt (Alemania) <sup>(c)</sup> 0.2 % en masa de sólido basado en cemento <sup>(d)</sup> La cantidad de agua requerida depende del valor ajustado de A/C <sup>(e)</sup> en correspondencia con el fundente. <sup>(e)</sup> valor A/C = valor agua/cemento = $\Sigma$ agua [g] + cemento [g]		

Resultados de mortero:

Polímero No.	Dos. <sup>(a)</sup>	Valor A/C <sup>(b)</sup>	Medida de dilatación <sup>(c)</sup> [cm]			
			0'	30'	60'	90'
Mezcla nula	0	0,56	24,7	23,8	23,3	23,1
Glenium® 27	0,24	0,49	24,8	24,3	24,4	24,6
Ejemplo 2	0,24	0,49	23,6	22,2	22,3	22,1
Ejemplo 3	0,24	0,49	23,8	23	22,6	22,7
Ejemplo 8	0,2	0,425	24,9	23,4	22,5	22,0
<sup>(a)</sup> Dos. = Dosificación [% en masa de polímero respecto del cemento] <sup>(b)</sup> valor de A/C = valor agua / cemento: expresa la cantidad requerida de agua para generar un mortero capaz de fluir en el caso de una cantidad constante de cemento. <sup>(c)</sup> Medida de dilatación determinada después de 0, 30, 60 y 90 min.						

- 5 Los polímeros preparados muestran una reducción ostensible de agua respecto de la mezcla nula sin aditivo. El efecto licuante es comparable o claramente mejor que el fundente usual del mercado Glenium® 27.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la preparación de polímeros mediante polimerización por radicales libres de monómeros en presencia de agua, en cuyo caso los radicales generados electroquímicamente se emplean para iniciar la polimerización por radicales libres, caracterizado porque la polimerización por radicales libres transcurre en el líquido de electrólisis de un dispositivo de electrólisis que tiene un cátodo y un ánodo, el líquido de electrólisis tiene los monómeros y el agua y el voltaje de electrólisis es de 2,0 a 100 V y el ánodo se presenta en forma de un electrodo de diamante el cual tiene un cuerpo de base electroconductor, preferiblemente metálico, sobre el cual se ha aplicado una capa de diamante que se ha fortalecido con elementos químicos, los cuales no están incluidos en el 4º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa de diamante está fortalecida con elementos del 3er grupo principal, preferiblemente con boro o con elementos del 5º grupo, preferiblemente con nitrógeno y/o fósforo.
- 15 3. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque la capa de diamante está fortalecida con boro y el contenido de boro en la capa de diamante es de 10 a 10 000 ppm, preferiblemente 10 a 4 000 ppm, particularmente preferible 100 a 3 000 ppm.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el líquido de electrólisis contiene 15 a 99 % en peso, preferiblemente 25 a 80 % en peso, particularmente preferible 40 a 70 % en peso, de agua y 1 a 85 % en peso, preferiblemente 20 a 75 % en peso, particularmente preferible 30 a 60 % en peso de monómero.
- 20 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el líquido de electrólisis contiene monómeros que se presentan en forma apolar y un solubilizante, de tal modo que el agua y los monómeros presentes en forma apolar se presentan en una fase, en cuyo caso como solubilizantes se emplean preferiblemente éteres, principalmente tetrahidrofurano.
- 25 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la polimerización por radicales libres se realiza como una polimerización en solución, como una polimerización en emulsión o como una polimerización en suspensión inversa.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se emplean aceptadores de radicales libres a los que los radicales libres generados electroquímicamente pueden transferir su función de radical.
- 30 8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el líquido de electrólisis tiene un valor de pH de 0 a 14, preferiblemente 1 a 12.
- 35 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el voltaje de electrólisis se ajusta de tal modo que la densidad de corriente es de 0,05 a 100 mA/cm<sup>2</sup>, preferiblemente de 0,1 a 80 mA/cm<sup>2</sup> y particularmente preferible de 1 a 40 mA/cm<sup>2</sup>.
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque como voltaje de electrólisis se emplea un voltaje continuo o un voltaje alterno, y en caso de un voltaje alterno la frecuencia de polaridad inversa es preferiblemente de 50 Hz a 1 mHz.
11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque los monómeros se presentan como monómeros neutrales, como monómeros catiónicos y/o como monómeros aniónicos.
12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la distancia entre el cátodo y el ánodo es de 0,2 a 30 mm, preferiblemente de 1 a 10 mm.
- 40 13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la polimerización por radicales libres se realiza en modo de operación discontinuo en el dispositivo de electrólisis.
14. Método según la reivindicación 13, caracterizado porque el ánodo y/o el cátodo están configurados como segmentos de elementos mezcladores de un dispositivo de mezcla con el cual está equipado el dispositivo de electrólisis.
- 45 15. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la polimerización por radicales libres se realiza en modo continuo de operación.

16. Método según la reivindicación 15, caracterizado porque varios de los dispositivos de electrólisis que tienen respectivamente un cátodo y un ánodo se conectan en serie y el líquido de electrólisis se conduce de un dispositivo de electrólisis al siguiente.