

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 524**

51 Int. Cl.:

C08F 220/04 (2006.01)

C08F 220/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2009 E 09723023 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2257578**

54 Título: **Método operado de manera semicontinua para la producción de copolímeros**

30 Prioridad:

19.03.2008 EP 08102758

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2014

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)**

**Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**ALBRECHT, GERHARD;
LORENZ, KLAUS;
SCHOLZ, CHRISTIAN y
WAGNER, PETRA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 502 524 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 operado de manera semicontinua para la producción de copolímeros

La presente invención se refiere a un método para la producción de un copolímero.

5 Se sabe que frecuentemente se añaden aditivos en forma de agentes dispersantes a las pastas acuosas de sustancias orgánicas o inorgánicas en polvo, como arcillas, harina de silicato, greda, hollín, harina de rocas y agentes ligantes hidráulicos para el mejoramiento de su capacidad para ser procesadas, es decir su capacidad para ser amasadas, capacidad para ser esparcidas, capacidad para ser atomizadas, capacidad para ser bombeadas o capacidad para fluir. Tales aditivos están en capacidad de romper los aglomerados de materia sólida, dispersar las partículas formadas y de este modo mejorar la capacidad para ser procesada. Este efecto es aprovechado en particular también de modo focalizado en la producción de materiales de construcción que contienen agentes ligantes hidráulicos, como cemento, cal, yeso o anhidrita.

15 Para transformar esos materiales de construcción a base de los mencionados agentes ligantes en una forma que pueda ser procesada, por regla general es necesaria esencialmente más agua de amasado que la que era requerida para los subsiguientes procesos de hidratación o bien curado. La fracción de espacios vacíos formados en el cuerpo de hormigón, por el agua en exceso que posteriormente se evaporara conduce a significativo deterioro de la estabilidad y firmeza mecánicas.

20 Con objeto de reducir esta fracción de agua en exceso para una consistencia de proceso predeterminada y/o para mejorar la capacidad para ser procesado, en una relación predeterminada de agua/agente ligante, se emplean aditivos que en general se denominan agentes de reducción de agua o agentes de fluidez. Como tales agentes en la práctica se emplean en particular copolímeros, los cuales son producidos mediante copolimerización por radicales libres de monómeros ácido con macromonómeros de poliéter.

25 En la práctica, la copolimerización ocurre comúnmente en modo de operar de semi-lote. En la WO 2005/075529 se describen métodos de producción en semicontinuo para dichos copolímeros, en los cuales el macromonómero de poliéter es colocado previamente y a continuación se dosifica el monómero ácido a lo largo del tiempo de la carga. Si el método descrito es ya económico y como producto del método se obtienen agentes de fluidez de alto desempeño, existe además un empeño de mejorar aún más la calidad del producto del método y concretamente lo más posible sin deteriorar de una manera esencial la economía del método.

30 El objetivo base de la presente invención es con ello poner a disposición un método económico para la producción de copolímeros, los cuales muestren un buen desempeño como agentes dispersantes para agentes ligantes hidráulicos, especialmente como agentes de fluidez/agentes de reducción de agua.

35 La solución de este objetivo es un método para la producción de un copolímero en forma semicontinua de operar, en un dispositivo de polimerización que contiene un reactor de polimerización unido a un dispositivo de dosificación, donde se coloca previamente en cada caso monómero ácido así como macromonómero de poliéter en el dispositivo de dosificación y agua en el reactor de polimerización, se dosifica monómero ácido desde el dispositivo de dosificación al reactor de polimerización, antes y/o durante la dosificación del monómero ácido en el reactor de polimerización se introduce iniciador de polimerización por radicales libres en el reactor de polimerización, de modo que en el reactor de polimerización surge un medio acuoso, en el cual mediante polimerización por radicales libres reaccionan monómero ácido y macromonómero de poliéter para formar el copolímero, el macromonómero de poliéter colocado previamente en el reactor de polimerización reacciona mediante la polimerización por radicales libres en por lo menos 70 % molar, por la transformación del monómero ácido en el copolímero surge una unidad estructural ácido, lo cual se traduce en una menor reducción sobre el valor de pH en el medio acuoso, comparada con la del monómero ácido como tal, donde la dosificación del monómero ácido en el reactor de polimerización ocurre de modo que primero se ajusta un valor de pH de polimerización en el medio acuoso y a continuación se adiciona tanto monómero ácido por unidad de tiempo al reactor de polimerización hasta una transformación de 70 % molar del macromonómero de poliéter colocado previamente en el reactor de polimerización, que el valor de pH en el medio acuoso se desvía como máximo $\pm 0,3$ del valor de pH de polimerización ajustado inicialmente.

40 Como monómeros ácidos deberían entenderse monómeros que pueden formar copolímeros por radicales libres, que exhiben por lo menos un doble enlace de carbono, los cuales contienen por lo menos una función ácido y dan reacción ácido en el medio acuoso. Además deberían entenderse como monómeros ácido también monómeros que pueden formar copolímeros por radicales libres, que exhiben por lo menos un doble enlace carbono, los cuales a raíz de la reacción de hidrólisis en el medio acuoso forman por lo menos una función ácido y en el medio acuoso reaccionan como ácidos (ejemplo: anhídrido maleico). En el sentido de la presente invención, los macromonómeros de poliéter son compuestos con por lo menos un doble enlace carbono que pueden formar copolímeros por radicales libres, los cuales exhiben por lo menos dos átomos de oxígeno de éter y concretamente con la condición de que las

unidades estructurales de macromonómero de poliéter presentes en el copolímero exhiben cadenas laterales, que contienen por lo menos dos átomos de oxígeno de éter.

5 No es necesario que antes de la dosificación del monómero ácido al reactor de polimerización, esté presente en el reactor de polimerización la totalidad del macromonómero de poliéter transformado mediante polimerización por radicales libres. Sin embargo, preferiblemente se generan por lo menos 50 % molar, particularmente preferido por lo menos 80 % molar y en muchos otros aproximadamente 100 % de las unidades estructurales de macromonómero de poliéter incorporadas el copolímero, por reacción de macromonómero de poliéter, el cual está presente antes de la dosificación del monómero ácido al reactor de polimerización. El entonces dado el caso máximo 50 % molar (normalmente), preferiblemente máximo 20% molar (normalmente), remanente del macromonómero de poliéter es añadido por regla general durante la dosificación del monómero ácido, de manera continua al reactor de polimerización. En ello puede entonces suministrarse macromonómero de poliéter separadamente del monómero ácido (ver el subsiguiente ejemplo de síntesis 4) y/o mezclarse con el monómero ácido (en lo cual por ejemplo en el dispositivo de dosificación, aparte del monómero ácido está presente también macromonómero de poliéter) al reactor de polimerización.

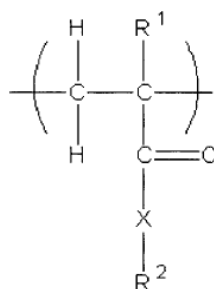
15 La circunstancia de que durante la reacción del monómero ácido en el copolímero se forme una unidad estructural ácido, la cual provoca una menor reducción en el valor de pH del medio acuoso, comparada con la causada por el monómero ácido como tal, significa que el monómero ácido exhibe una fuerza ácida superior a la de la correspondiente unidad estructural ácido en el copolímero (Este hecho se da en la mayoría de monómeros ácido/unidades estructurales de monómero ácido).

20 El dispositivo de dosificación puede estar construido de diferentes formas y ser controlado de manera manual y/o automática. En el caso del control manual, por ejemplo una persona puede leer los valores relevantes de pH continuamente en un equipo de medición de pH instalado y de modo correspondiente dosificar desde un recipiente de manera continua el monómero ácido. Un control automático puede acoplar la velocidad de alimentación del monómero ácido (preferiblemente de manera ininterrumpida) directamente con la correspondiente señal de medición del valor de pH.

30 Una ventaja esencial del método acorde con la invención de es que debido a la dosificación especial pueden producirse copolímeros particularmente homogéneos - y concretamente respecto al peso molecular (menor índice de dispersión de la distribución de peso molecular) y respecto a la fracción relativa de unidades estructurales de monómero en el copolímero (homogeneidad química). Esta homogeneidad de los copolímeros causa finalmente una aptitud particularmente buena como agente de fluidez para agentes ligantes hidráulicos. Además el método acorde con la invención puede considerarse económico (con sólo un costo dosificación bajo se alcanza un elevado efecto - "elevada eficiencia de dosificación").

En una forma preferida de operar de la invención, mediante la reacción del monómero ácido se genera una unidad estructural en el copolímero, la cual está acorde con una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

(Ia)



35

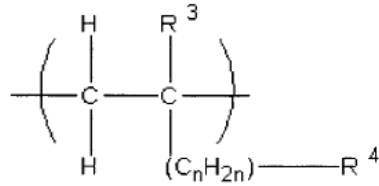
con

R¹ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

X igual o diferente así como representado por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o por una unidad no presente;

40 R² igual o diferente así como representado por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H sustituido en para, con la condición de que si X es una unidad no presente, R² está representado por OH;

(Ib)



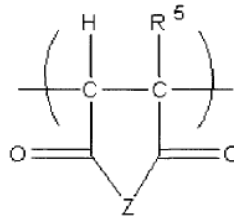
con

R³ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

n = 0, 1, 2, 3 o 4

5 R⁴ igual o diferente así como representado por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H presente sustituido en para;

(Ic)

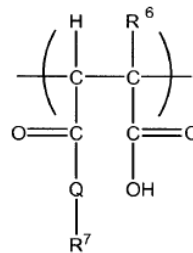


con

R⁵ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

Z igual o diferente así como representado por O y/o NH;

(Id)



10

con

R⁶ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

Q igual o diferente así como representado por NH y/o O;

15 R⁷ igual o diferente así como representado por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹ con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4,

A' = C_xH_{2x} con x' = 2, 3, 4 o 5 y/o CH₂C(C₆H₅)H-, α = un número entero de 1 a 350 con R⁹ igual o diferente así como representado por un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado.

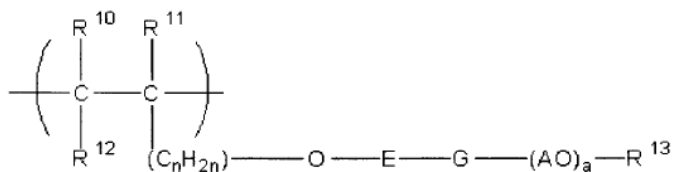
20 Debe mencionarse que las funciones ácido previamente señaladas pueden estar presentes en el copolímero en forma por lo menos parcialmente neutralizada.

ES 2 502 524 T3

Como monómero ácido se prefiere ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, un semiéster del ácido maleico o una mezcla de varios de estos componentes.

En una forma preferida de operar, mediante la reacción del macromonómero de poliéster se genera una unidad estructural en el copolímero, la cual está acorde con una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



5

con

R^{10} , R^{11} así como R^{12} en cada caso iguales o diferentes y representados independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado;

10 E igual o diferente así como representado por un grupo alquileo $C_1 - C_6$ ramificado o no ramificado, un grupo ciclohexilo, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 presente sustituido en orto, meta o para y/o una unidad no presente;

G igual o diferente así como representado por O, NH y/o CO-NH con la condición de que si E es una unidad no presente, G también es una unidad no presente;

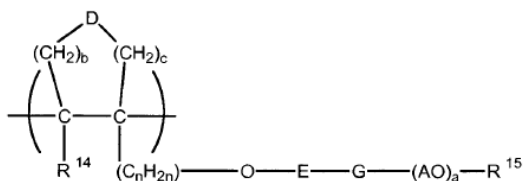
A igual o diferente así como representado por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 (preferiblemente $x = 2$) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n igual o diferente así como representado por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

15 a igual o diferente así como representado por un número entero de 2 a 350 (preferiblemente 10 - 200);

R^{13} igual o diferente así como representado por H, un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado, $CONH_2$, y/o $COCH_3$;

(IIb)



con

20 R^{14} igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado;

E igual o diferente así como representado por un grupo alquileo $C_1 - C_6$ ramificado o no ramificado, un grupo ciclohexilo, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 presente sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

G igual o diferente así como representado por 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 no presente;

25 A igual o diferente así como representado por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n igual o diferente así como representado por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5

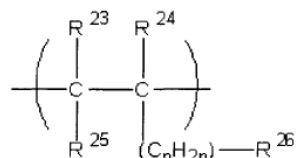
a igual o diferente así como representado por un número entero de 2 a 350;

R²¹ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado (preferiblemente H o CH₃);

W igual o diferente así como representado por O y/o NH;

- 5 R²² igual o diferente así como representado por un grupo monohidroxi-alquilo C₁ - C₅ ramificado o no ramificado (concretamente en cada caso típicamente es C₁, C₂, C₃, C₄ o C₅, sin embargo preferiblemente es C₂ y/o C₃);

(IIIb)



con

R²³, R²⁴ y R²⁵ en cada caso iguales o diferentes así como representados en cada caso independientemente por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado (preferiblemente H y/o CH₃);

- 10 n igual o diferente así como representado por 0, 1, 2, 3 y/o 4;

R²⁶ igual o diferente así como representado por (C₆H₅), OH y/o -COCH₃.

Son monómeros típicos, los cuales mediante polimerización generan las unidades estructurales (IIIa) o (IIIb), por ejemplo 2-hidroxi-propilacrilato, isoprenol o alilalcohol. Como otros monómeros típicos en esta relación se mencionaría también hidroxibutilviniléter.

- 15 Normalmente se generan en total por lo menos 45 % molar, preferiblemente sin embargo por lo menos 80 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero, mediante polimerización por radicales libres de monómero ácido y macromonómero de poliéter.

- 20 En una forma preferida de operar se coloca tanto macromonómero de poliéter por mol dosificada de monómero ácido en el reactor de polimerización, que en el copolímero formado se ajusta una relación molar promedio aritmético de unidades estructurales de monómero ácido a unidades estructurales de macromonómero de poliéter de 20:1 a 1:1, preferiblemente de 12:1 a 1:1.

- 25 Por regla general, como iniciador de polimerización por radicales libres se emplea un iniciador redox. Comúnmente se elige entonces como iniciador redox el sistema H₂O₂/FeSO₄, preferiblemente junto con un agente reductor. Como agentes reductores entran en consideración sulfito de sodio, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, hidroximetanosulfinato de sodio, ácido ascórbico, ácido iso-ascórbico o mezclas de ellos. Como sistema de iniciador redox entran en consideración también otros sistemas, por ejemplo aquellos basados en t-butilhidroperóxido, peroxidisulfato de potasio o de amonio.

En una forma de operar, se alimentan simultáneamente en forma mezclada al reactor de polimerización componentes iniciadores, por ejemplo H₂O₂, y el macromonómero de poliéter (preferiblemente en una corriente).

- 30 Sin embargo, como iniciadores pueden emplearse básicamente todos los compuestos que se descomponen en radicales bajo condiciones de polimerización, como por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, compuestos azo y perfosfatos. Mediante combinación de formadores de radicales con agentes reductores adecuados se obtienen sistemas redox o bien catalizadores redox conocidos. Por ejemplo son agentes reductores adecuados sulfito de sodio, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, hidroximetanosulfinato de sodio, ácido ascórbico, ácido iso-ascórbico, aminas como dietanolamina o trietanolamina, hidroxilamina o mezclas de ellos. De modo conveniente para la aplicación de sistemas o bien catalizadores redox se emplean adicionalmente sales solubles en agua de metales de transición como hierro, cobalto, níquel o plata, para ello preferiblemente se emplean sales de hierro (predominantemente presentes en forma divalente).

- 40 Comúnmente, después del ajuste del valor de pH de polimerización y durante la dosificación del monómero ácido se alimenta al reactor de polimerización un componente del sistema de iniciador redox y/o agente reductor.

5 Por regla general se ajusta el valor de pH de polimerización en el medio acuoso, de modo que respecto al iniciador de polimerización por radicales libres empleado, la formación de radicales por unidad de tiempo (rendimiento de radicales) es alta, preferiblemente en aproximadamente el máximo. El iniciador de polimerización empleado o bien el sistema iniciador de polimerización empleado determina ya con ello de modo cuasi normal el valor de pH de polimerización aproximadamente.

Típicamente el medio acuoso está presente en forma de una solución acuosa.

Normalmente el reactor de polimerización es un recipiente semicontinuo con agitador.

10 Frecuentemente el macromonómero de poliéter colocado previamente en el reactor de polimerización reacciona hasta por lo menos 80 % molar, preferiblemente hasta por lo menos 90 % molar, por la polimerización por radicales libres.

Por regla general, se añade tanto monómero ácido por unidad de tiempo al reactor de polimerización hasta la transformación de 70 % molar del macromonómero de poliéter colocado previamente en el reactor de polimerización, que el valor de pH en el medio acuoso se desvía como máximo $\pm 0,2$, preferiblemente como máximo $\pm 0,1$ (idealmente nada) del valor de pH de polimerización ajustado inicialmente.

15 Normalmente el macromonómero de poliéter colocado previamente en el reactor de polimerización reacciona hasta por lo menos 80 % molar mediante la reacción de polimerización por radicales libres y para la transformación de 80 % molar del macromonómero de poliéter colocado previamente en el reactor de polimerización se alimenta tanto monómero ácido por unidad de tiempo en el reactor de polimerización, que el valor de pH en el medio acuoso se desvía como máximo $\pm 0,3$ del valor de pH ajustado inicialmente.

20 Comúnmente el valor de pH de polimerización es de 4,0 a 7,0, preferiblemente 4,5 a 6,5 así como particularmente preferido 4,8 a 6,0 y la temperatura el medio acuoso durante la polimerización por radicales libres es de 0 a 90 °C, preferiblemente 10 a 35 °C.

25 Preferiblemente se coloca en la unidad de dosificación el monómero ácido junto con agua y se dosifica una solución acuosa del monómero ácido desde el dispositivo de dosificación al reactor de polimerización, donde antes de la dosificación al reactor de polimerización puede hacerse reaccionar una cantidad parcial del monómero ácido hasta la correspondiente sal de monómero ácido, mediante la adición de base. Una neutralización parcial del monómero ácido que ocurre así de antemano puede, aparte de la velocidad de dosificación, ser aplicada como otro parámetro de control para la regulación del valor de pH en el medio acuoso.

30 Por regla general el ajuste del valor de pH de polimerización en el medio acuoso mediante dosificación del monómero ácido al reactor de polimerización así como dado el caso mediante adición de una base al reactor de polimerización y/o al dispositivo de dosificación ocurre de modo que ya antes del ajuste del valor de pH de polimerización pueden estar presentes en el reactor de polimerización el monómero ácido y/o la sal de monómero ácido.

35 Normalmente se alimenta al reactor de polimerización un regulador de cadena, el cual está presente preferiblemente en forma disuelta.

Se describen además copolímeros que pueden ser producidos según el método previamente descrito. El copolímero está presente normalmente como polímero de peine.

Además se describe el empleo del copolímero acorde con la invención, como agente dispersante para agentes ligantes hidráulicos o para agentes ligantes hidráulicos latentes.

40 A continuación debería describirse en más detalle la invención, en virtud de ejemplos de ejecución.

Ejemplos de síntesis y de comparación

Ejemplo de síntesis 1

45 En un reactor de vidrio - equipado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición se colocaron 200 g agua desionizada y 225 g (0,075 mol) de viniloxibutilpolietilenglicol-3000 (producto de adición de 65 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter con un peso molecular promedio de 3000 g/mol) y se enfriaron a una temperatura de polimerización de 15°C (carga).

En un recipiente separado de adición se mezclaron homogéneamente 16,2 g (0,2025 mol) de ácido acrílico con 42 g de agua desionizada. Con 7,7 g de una solución de hidróxido de potasio al 40 % se ajustó la solución bajo enfriamiento a una temperatura de 20°C y un valor de pH de 4,0. A continuación se añadieron 0,7 g de ácido 3-mercaptopropiónico como regulador de peso molecular (solución A).

- 5 De modo paralelo se produjo una segunda solución consistente en 1,5 g de Brüggolit FF6 (compañía Brüggemann GmbH) y 23,5 g de agua (solución B).

Bajo agitación y enfriamiento se añadieron a la carga 23,3 g de la solución A así como a continuación 1,8 g de una soda cáustica acuosa al 20 %, de modo que resultó un valor de pH de 5,8.

- 10 Después de alcanzar este valor de pH se agregaron a la mezcla de carga, uno después de otro, 0,015 g de heptahidrato de sulfato de hierro II, 0,1 g de la solución B así como 0,94 g de peróxido de hidrógeno (al 30% en agua). Simultáneamente se inició la adición de solución A y solución B a la carga agitada.

Para ello se modificó la velocidad de adición de la solución A de modo correspondiente al siguiente perfil de dosificación, de tal manera que el valor de pH en la carga se mantuvo constante durante la totalidad del tiempo de 45 minutos en un valor de pH de 5,8 +/- 0,1:

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A (g/h)	29	59	103	123	115	103	88	71	56	44	35	26	21	15	13	0

- 15 Se añadió solución B durante el periodo de tiempo mencionado de 45 minutos de modo paralelo con una velocidad de dosificación de 7 g/h. A continuación se elevó la velocidad de dosificación de la solución B a 50 g/h y se bombeó a la mezcla de carga bajo agitación durante un periodo de tiempo de 10 minutos. Después de la completa adición de las soluciones A y B no se encontró ya peróxido en el recipiente de reacción.

- 20 A continuación se ajustó la solución de polímero obtenido a un valor de pH de 6,5 con aproximadamente 10 g de una solución de hidróxido de sodio al 20 %.

El copolímero obtenido surgió en una solución de color amarillento suave, la cual exhibía un contenido de materia sólida de 46,5 %. El peso molecular promedio del copolímero estuvo en Mw 63000 g/mol; Mp 48000 g/mol; PEG residual: 11 %; polidispersidad: 1,63.

25 **Ejemplo de comparación 1-1:**

- 30 Se repitió el ejemplo 1 con la diferencia de que se requirieron sólo 1,2 g de NaOH al 20% para el ajuste del valor de pH de 5,8 en la carga y la dosificación de la solución A ocurrió con una velocidad constante de 58 g/h durante un periodo de tiempo de 45 minutos. En ello se observó primero una elevación del valor de pH hasta un máximo de 6,2 después de 12 minutos y en el transcurso adicional de la adición de solución A una reducción después de terminada la adición hasta 5,8. El contenido de materia seca de la solución obtenida de copolímero era 47 %. El peso molecular promedio estuvo en Mw 66000 g/mol o bien Mp 47000 g/mol para una fracción de PEG residual de 14 % y una polidispersidad de 1,78.

Ejemplo de comparación 1-2:

- 35 Se repitió el ejemplo de síntesis 1 -de manera análoga al ejemplo de comparación 1-1 con velocidad lineal de dosificación de la solución A. Sin embargo se corrigió la elevación observada el valor de pH en los primeros 12 minutos de la adición de A, mediante adición de ácido sulfúrico al 25% en el reactor, y la caída observada después de 13 minutos del valor de pH mediante adición de solución acuosa de hidróxido de sodio al 20%, de modo que el valor medido de pH en la mezcla de polimerización se mantuvo constante a 5,8 +/- 0,1.

Ejemplo de síntesis 2:

- 40 Se describieron métodos como en el ejemplo de síntesis 1, sin embargo se añadió por separado del ácido 3-mercaptopropiónico y se empleó la siguiente combinación de monómeros:

Carga:

ES 2 502 524 T3

Viniloxibutilpolietilenglicol-1100:	85,8 g (0,078 mol)
Viniloxibutilpolietilenglicol-5800:	127,6 g (0,022 mol)
en agua desionizada:	210,0 g

Solución A:

5	Anhídrido maleico:	7,8 g (0,08 mol)
	Ácido acrílico:	2,9 g (0,04 mol)
	Hidroxipropilacrilato:	10,4 g (0,08 mol)
	Hidroxietilacrilato:	4,6 g (0,04 mol)
	Solución de hidróxido de potasio (40% en agua):	12,5 g
10	en agua desionizada	76,5 g

Bajo agitación y enfriamiento se añadieron a la carga 40,5 g de la solución A, 0,3 g de la solución B y 0,5 g de ácido 3-mercaptopropiónico, de modo que resultó un valor de pH de 5,8.

15 A continuación se añadieron 1,9 g de ácido 3-mercaptopropiónico a la solución restante. Se aplicó el siguiente perfil de dosificación sobre un periodo de tiempo de 30 minutos, donde pudo mantenerse un valor de pH constante de 5,6 +/-0,2 en la mezcla de polimerización:

t (min)	0	2	4	8	10	12	14	16	18	22	26	30
Solución A (g/h)	225	250	261	250	225	184	151	121	93	58	36	0

20 Bajo agitación se bombeó en la carga la solución B sobre el periodo mencionado de tiempo de 30 minutos de modo paralelo con velocidad constante de dosificación de 15 g/h y a continuación sobre un periodo de tiempo de 10 minutos con una velocidad de dosificación de 50 g/h. Después de completar la adición de las soluciones A y B no se detectó más peróxido en el recipiente de reacción.

El copolímero obtenido surgió en una solución de color amarillento suave, la cual exhibía un contenido de materia sólida de 44 %. El peso molecular promedio del copolímero estuvo en M_w 31000 g/mol o bien 28000 g/mol. Se encontró un monómero residual (PEG) de 3,8 %. La polidispersidad del con polímero estuvo en: 1,53.

Ejemplo de comparación 2-1:

25 Se repitió el ejemplo 2, sin embargo, la dosificación de la solución A ocurrió con una velocidad constante de 108 g/h durante un periodo de tiempo de 45 minutos. En esto se observó primero una elevación del valor de pH a un valor máximo de 5,9 después de 4 minutos y a continuación de la adición de solución A una reducción hasta terminar la adición a 5,4.

Contenido de materia sólida de la solución obtenida de copolímero: 44 %

30 Peso molecular promedio: M_w 33000 g/mol; M_p 30000 g/mol;

PEG residual: 4,4 %;

Polidispersidad: 1,57

Ejemplo de comparación 2-2:

35 Se repitió el ejemplo de síntesis 2 -de manera análoga al ejemplo de comparación 2-1 con velocidad lineal de dosificación de la solución A. Sin embargo, se corrigió la elevación observada en el valor de pH de la mezcla de

polimerización en los primeros 4 minutos de la adición de A, mediante adición de ácido sulfúrico al 25 % y se corrigió el descenso observado desde los 4,5 minutos del valor de pH por adición de solución de hidróxido de sodio al 20 %, de modo que el valor medido de pH en el reactor pudo mantenerse constante en 5,8.

Ejemplo de síntesis 3:

5 Se describió un método como en el Ejemplo de síntesis 1, sin embargo se empleó la siguiente combinación de monómero:

Carga:

	Isoprenoloxibutilpolietilenglicol-500:	37,5 g (0,075 mol)
	Isoprenoloxibutilpolioetilenglicol-1100:	82,5 g (0,075 mol)
10	en agua desionizada:	87,0 g

Solución A

	Ácido acrílico:	16,2 g (0,225 mol)
	Hidroxipropilacrilato:	5,9 g (0,045 mol)
	Solución de hidróxido de potasio (40% en agua):	12,5 g
15	en agua desionizada	49,5 g

Solución B

	Brüggolit E01:	1,5 g
	en agua desionizada	23,5 g

20 Bajo agitación y enfriamiento se añadieron a la carga 29,0 g de la solución A, 0,5 g de la solución B y 1,05 g de ácido 3-mercaptopropiónico, de modo que resultó un valor de pH de 5,1.

A continuación se añadieron 0,9 g de ácido 3-mercaptopropiónico a la solución A restante. Se aplicó el siguiente perfil de dosificación sobre el periodo de tiempo de 45 minutos, donde pudo mantenerse un valor constante de pH de 5,1-5,2 en la mezcla de polimerización:

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A (g/h)	37	74	130	155	144	130	111	89	70	55	44	33	27	19	16	0

25 El copolímero obtenido surgió en una solución ligeramente coloreada amarillenta, la cual exhibía un contenido de materia sólida de 43 %. Peso molecular promedio: Mw 25000 g/mol; Mp 20000 g/mol; PEG residual: 6,5%; polidispersidad: 1,64.

A continuación se ajustó a 6,5 el valor de pH de la solución de polímero obtenida con aproximadamente 28 g una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20%.

30 **Ejemplo de comparación 3-1:**

Se repitió el ejemplo 3, sin embargo la dosificación de la solución A ocurrió con una velocidad constante de 62 g/h por un periodo de tiempo de 45 minutos. Para esto se corrigió primero una elevación del valor de pH a un valor máximo de 5,1 después de 5,4 minutos y a continuación de la adición de solución A un descenso hasta el final de la adición de 5,0.

35 Contenido de materia sólida de la solución obtenida de copolímero: 43 %

Peso molecular promedio: 27.000 g/mol.

Ejemplo de comparación 3-2:

Se repitió el ejemplo de síntesis 3 -de manera análoga al ejemplo de comparación 3-1 con velocidad lineal de dosificación de la solución A.

- 5 Sin embargo, se corrigió la elevación observada en el valor de pH de la mezcla de polimerización en los primeros 7 minutos de la adición de A mediante adición de ácido sulfúrico al 25 % y el subsiguiente descenso observado del valor de pH mediante adición de solución de hidróxido de sodio al 20 %, de modo que el valor de pH medido en el reactor pudo mantenerse constante en 5,1.

Ejemplo de síntesis 4

- 10 En un reactor de vidrio - equipado con agitador, electrodo de pH y varios dispositivos de adición se colocaron previamente 100 g de agua desionizada y 112,5 g (0,0375 mol) de viniloxibutilpolietilenglicol-3000 (producto de adición de 65 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter con un peso molecular promedio de 3000 g/mol) y se enfrió hasta una temperatura de polimerización de 15 °C (carga).

- 15 En un recipiente separado de adición se mezclaron homogéneamente 16,2 g (0,2025 mol) de ácido acrílico con 42 g de agua desionizada. Con 7,7 g de una solución de hidróxido de potasio al 40 % se ajustó bajo enfriamiento la solución a una temperatura de 20 °C y un valor de pH de 4,0. A continuación se añadieron 0,7 g de ácido 3-mercaptopropiónico como regulador de peso molecular (solución A1). En un segundo recipiente de adición separado se mezclaron 100 g de agua desionizada y 112,5 g (0,0375 mol) de viniloxibutilpolietilenglicol-3000 (producto de adición de 65 mol de óxido de etileno sobre hidroxibutilmonoviniléter con un peso molecular promedio de 3000 g/mol) (solución A2).

De modo paralelo se produjo una segunda solución consistente en 1,5 g de Brüggolit FF6 (compañía Brüggemann GmbH) y 23,5 g de agua (solución B).

Bajo enfriamiento y agitación se añadieron a la carga 23,3 g de la solución A1 así como a continuación 1,8 g de una lejía acuosa al 20 %, de modo que resultó un valor de pH de 5,8.

- 25 Después de alcanzar este valor de pH se añadieron a la mezcla de carga uno después de otro 0,015 g de heptahidrato de sulfato de hierro II, 0,1 g de la solución B así como 0,94 g de peróxido de hidrógeno (al 30 % en agua). Simultáneamente se inició con la adición de las soluciones A 1, A 2 y B a la carga agitada. La velocidad de adición de la solución A 1 fue modificada para ello de modo correspondiente con el siguiente perfil de dosificación, de modo que el valor de pH en la carga durante la totalidad del periodo de tiempo de adición de 45 minutos se mantuvo constante en un valor de 5,8 +/- 0,1:

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A1 (g/h)	29	59	103	123	115	103	88	71	56	44	35	26	21	15	13	0

Se dosificó de modo paralelo la solución A 2 de modo correspondiente con el siguiente perfil de dosificación de las cargas separadas:

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	45
Solución A2 (g/h)	144	288	504	603	561	504	432	345	273	213	171	128	103	72	63	0

- 35 Se añadió la solución B sobre el mencionado periodo de tiempo de 45 minutos simultáneamente con una velocidad de dosificación de 7 g/h. A continuación se aumentó la velocidad de dosificación de la solución B a 50 g/h y se bombeó a la mezcla de carga por un periodo de tiempo de 10 minutos bajo agitación. Después de haber completado la adición de las soluciones A1, A2 y B no se encontró más peróxido en el recipiente de reacción.

A continuación se ajustó a un valor de pH de 6,5 la solución de polímero obtenida, con aproximadamente 11 g de una solución de hidróxido de sodio al 20 %.

5 El copolímero obtenido surgió como una solución ligeramente coloreada de amarillo, que tenía un contenido de materia seca de 46,3 %. El peso molecular promedio del copolímero estuvo en Mw 60000 g/mol; Mp 46000 g/mol; PEG residual: 12 %; polidispersidad: 1,64.

Determinación del valor de pH:

10 El valor de pH en el medio acuoso (el cual normalmente no está presente como solución ideal- puesto que aparte de agua en el medio acuoso normalmente están presentes en una concentración relativamente alta también componentes orgánicos) es medido en general de manera conveniente con un electrodo de vidrio. Como valor de pH del medio acuoso en los ejemplos experimentales previamente descritos se tomó como base en cada caso la magnitud medida cada vez que se obtiene cuando se aplica un electrodo de medición de pH del tipo H 6381 de la compañía Schott AG (electrodo de vidrio) bajo las respectivas condiciones de temperatura y concentración indicadas previamente del experimento descrito, en la mezcla de reacción y cuya señal generada de un aparato de medición multi-parámetros del tipo Profilline Multi 197i de la compañía WTW es pasada como un número. La calibración del electrodo de medición de pH arriba mencionada ocurre con soluciones tampón de pH comunes en el mercado (pH 15 4,00 y pH 7,00) en función de la temperatura.

Análisis de los copolímeros de los ejemplos de síntesis y de comparación:

20 Los polímeros de los ejemplos de síntesis y de comparación fueron analizados por medio de cromatografía de exclusión por tamaño respecto a la masa molar promedio y rendimiento (combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de la compañía Shodex, Japón; fase móvil: solución acuosa de HCO₂NH₄ (0,05 mol/l) 80 % vol y acetonitrilo 20 % vol; volumen de inyección 100 µl; velocidad de flujo 0,5ml/min). La calibración para la determinación de la masa molar promedio ocurrió con patrones de óxido de polietileno y polietilenglicol lineales. Como medida del rendimiento se emplea el pico del copolímero normalizado a una altura relativa de 1 y la altura del pico del macromonomero que no reaccionó/oligomero que contiene PEG, como medida 25 para el contenido de monómero residual.

Ejemplos de aplicación de los copolímeros de los ejemplos de síntesis y de comparación:

30 Los polímeros de los ejemplos de síntesis y de comparación fueron investigados en cuanto a sus propiedades como agentes de fluidez de hormigón en un sistema de prueba adecuado. Para esto se ajustaron todos los polímeros con NaOH en agua (30 % en peso) a una materia seca uniforme así como valores uniformes de pH de 6,5 6 0,2 y se les añadieron pequeñas cantidades de un antiespumante convencional, para el control del contenido de poros de aire.

Ejemplo de aplicación 1:

35 Se mezclaron primero 7,00 kg de un cemento Portland (Karlstadt CEM I 42,5 R), 2 kg de una harina de calcita de relleno K-S MS 12, y además 5,45 kg de harina de cuarzo (0/0,5 y 0/1,0), 16,98 kg de arena 0/4, 5,65 kg de grava 4/8 así como 18,60 kg de grava 8/16 y se mezcló por 10 segundos en seco. Después se añadieron 0,5 kg de agua de ajuste y se mezcló por otros 120 segundos. A continuación se añadieron 3,61 kg de agua restante y se mezcló por otros 60 segundos. Después se añadieron en cada caso 7,70 x 10⁻³ kg (calculados sobre 100 %) de polímero (basado en el contenido de materia seca de polímero) y se mezcló por otros 60 segundos (correspondiente a una relación agua/cemento de 0,59 y una dosis de polímero de 0,11 % de materia seca referido al peso de cemento). A 40 continuación se determinó la medida de expansión según DEN EN 12350-5 directamente después de la producción así como después de 10, 30 y 60 minutos. Se determinaron los siguientes valores:

Polímero de	Asentamiento (cm) después de x min.				Medida de expansión (cm) después de x min.			
	0	10	30	60	0	10	30	60
Ejemplo de síntesis 1	24	24	23	22	66	66	62,5	58,5
Ejemplo de síntesis 4	23	23	23	22	64	63	61,5	59,5

ES 2 502 524 T3

(continuación)

Polímero de	Asentamiento (cm) después de x min.				Medida de expansión (cm) después de x min.			
	0	10	30	60	0	10	30	60
Ejemplo de comparación 1-1	20	22	21	16	57	60,5	56,5	47,5
Ejemplo de comparación 1-2	22	21	19	18	59	55	53	48,5

Ejemplo de aplicación 2:

Se describieron métodos como en el ejemplo de aplicación 1, sin embargo se ajustó la mezcla como sigue:

5	Cemento Allmendingen CEM I 42,5 R	7,00 kg
	Harina de calcita de relleno K-S MS 12	2,00 kg
	Arena de cuarzo (0/0,5 y 0/1,0)	5,57 kg
	Arena 0/4	17,06 kg
	Grava 4/8	4,29 kg
10	Grava 8/16	18,60 kg
	Agua de ajuste	0,5 kg
	Agua restante	3,46 kg
	Polímero (100 %)	0,0133 kg

15 De ello resultó una relación agua/cemento de 0,57 y una dosis de agente de fluidez de 0,19 % (materia seca de polímero sobre cemento):

Polímero de	Asentamiento (cm) después de x min.				Medida de expansión (cm) después de x min.			
	0	10	30	60	0	10	30	60
Ejemplo de síntesis 2	22	22	21	21	60,5	60,5	57,5	56,5
Ejemplo de comparación 2-1	19,5	20,5	20	18	55	56,5	55,5	50
Ejemplo de comparación 2-2	22	21	20	19	59,5	57,5	55	54,5

Ejemplo de aplicación 3:

Se desarrolló un método como en el ejemplo de aplicación 1, sin embargo se ajustó la mezcla como sigue:

20	Cemento Portland Karlstadt CEM I 42,5 R	7,00 kg
	Harina de calcita de relleno K-S MS 12	2,00 kg

ES 2 502 524 T3

	Arena de cuarzo (0/0,5 y 0/1,0)	5,47 kg
	Arena 0/4	17,05 kg
	Grava 4/8	5,67 kg
	Grava 8/16	18,68 kg
5	Agua de ajuste	0,5 kg
	Agua restante	3,53 kg
	Polímero (100 %)	0,0126 kg

De ello resulta un valor de cemento-agua de 0,58 y una dosis de agente de fluidez de 0,18% (materia seca de peso de cemento):

Polímero de	Asentamiento (cm) después de x min.				Medida de expansión (cm) después de x min.			
	0	10	30	60	0	10	30	60
Ejemplo de síntesis 3	23	22,5	21	20	63,5	62	59,5	57,5
Ejemplo de comparación 3-1	15	20,5	18	17,5	46,5	58	51	49,5
Ejemplo de comparación 3-2	22	21	19	18	59	57	50,5	48,5

10

Los polímeros producidos de acuerdo con la invención muestran, para la misma dosis, mejor efecto de licuefacción (reducción de agua) directamente después de la producción del hormigón, en comparación con los productos de referencia.

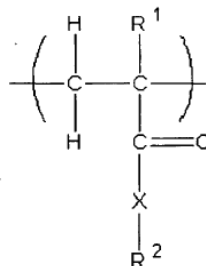
15 Además no exhiben una post-licuefacción indeseada para el usuario ni una pérdida considerable de la capacidad para ser procesado, es decir con los polímeros acordes con la invención mejoran claramente las propiedades esenciales de uso para el productor del hormigón y para el usuario del producto.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de un copolímero en forma semicontinua de operar, en un dispositivo de polimerización que contiene un reactor de polimerización unido a un dispositivo de dosificación, donde se colocan previamente en cada caso monómero ácido en el dispositivo de dosificación así como macromonómero de poliéter y agua en el reactor de polimerización, se dosifica monómero ácido desde el dispositivo de dosificación al reactor de polimerización, antes y/o durante la dosificación del monómero ácido se introduce el iniciador de polimerización en el reactor de polimerización, de modo que en el reactor de polimerización surge un medio acuoso, en el cual mediante polimerización por radicales libres reaccionan monómero ácido y macromonómero de poliéter para formar el copolímero, el macromonómero de poliéter colocado previamente en el reactor de polimerización reacciona mediante la polimerización por radicales libres en por lo menos 70 % molar, por la transformación del monómero ácido en el copolímero surge una unidad estructural ácido, lo cual se traduce en una menor reducción sobre el valor de pH en el medio acuoso comparada con la del monómero ácido como tal, donde la dosificación del monómero ácido en el reactor de polimerización ocurre de modo que primero se ajusta un valor de pH de polimerización en el medio acuoso y a continuación se adiciona tanto monómero ácido por unidad de tiempo al reactor de polimerización hasta una transformación de 70 % molar del macromonómero de poliéter colocado previamente en el reactor de polimerización, que el valor de pH en el medio acuoso se desvía como máximo $\pm 0,3$ del valor de pH de polimerización ajustado inicialmente.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** mediante la reacción del monómero ácido se genera una unidad estructural en el copolímero, la cual está acorde con una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

(Ia)



20

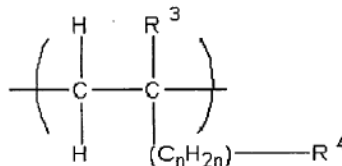
con

R¹ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

X igual o diferente así como representado por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o por una unidad no presente;

25 R² igual o diferente así como representado por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H sustituido en para, con la condición de que si X es una unidad no presente, R² está representado por OH;

(Ib)



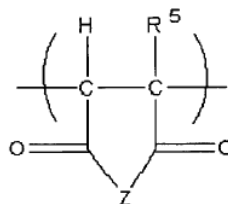
con

R³ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

30 n = 0, 1, 2, 3 o 4

R⁴ igual o diferente así como representado por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H presente sustituido en para;

(lc)

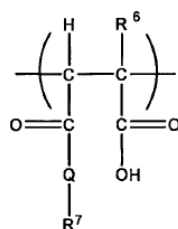


con

R⁵ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

Z igual o diferente así como representado por O y/o NH ;

(ld)



5

con

R⁶ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

Q igual o diferente así como representado por NH y/u O;

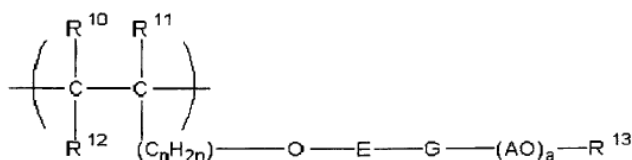
10 R⁷ igual o diferente así como representado por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹ con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4,

A' = C_xH_{2x} con x' = 2, 3, 4 o 5 y/o CH₂C(C₆H₅)H-, α = un número entero de 1 a 350 con R⁹ igual o diferente así como representado por un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado.

15 3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** como monómero se emplea ácido, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, un semiéster del ácido maleico o una mezcla de varios de los componentes.

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** mediante la reacción del macromonómero de poliéter se genera una unidad estructural en el copolímero, la cual está acorde con una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



20

con

R¹⁰, R¹¹ así como R¹² en cada caso iguales o diferentes y representados independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

25 E igual o diferente así como representado por un grupo alquileo C₁ - C₆ ramificado o no ramificado, un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ presente sustituido en orto, meta o para y/o una unidad no presente;

ES 2 502 524 T3

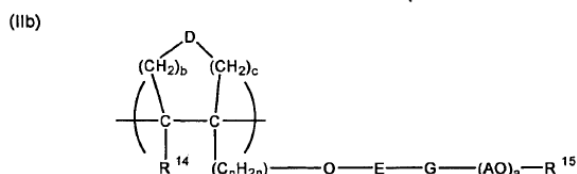
G igual o diferente así como representado por O, NH y/o CO-NH con la condición de que si E es una unidad no presente, G también es una unidad no presente;

A igual o diferente así como representado por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 (preferiblemente $x = 2$) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n igual o diferente así como representado por $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

5 a igual o diferente así como representado por un número entero de 2 a 350 (preferiblemente $10 - 200$);

R^{13} igual o diferente así como representado por H, un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado, $CONH_2$, y/o $COCH_3$;



con

10 R^{14} igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado;

E igual o diferente así como representado por un grupo alquileo $C_1 - C_6$ ramificado o no ramificado, un grupo ciclohexilo, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 presente sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

G igual o diferente así como representado por 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 no presente;

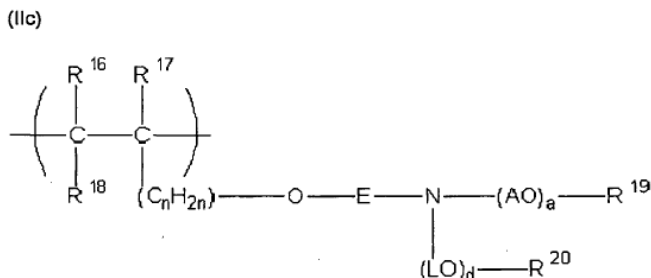
15 A igual o diferente así como representado por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n igual o diferente así como representado por $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5

a igual o diferente así como representado por un número entero de 2 a 350 ;

20 D igual o diferente así como representado por una unidad no presente, NH y/o O, con la condición de que si D es una unidad no presente: $b = 0, 1, 2, 3$ o 4 así como $c = 0, 1, 2, 3$ o 4 , donde $b + c = 3$ o 4 , y con la condición de que cuando D es NH y/o O: $b = 0, 1, 2$ o 3 , $c = 0, 1, 2$ o 3 , donde $b + c = 2$ o 3 ;

R^{15} igual o diferente así como representado por H, un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado, $CO-NH_2$, y/o $COCH_3$;



con

25 R^{16} , R^{17} así como R^{18} en cada caso iguales o diferentes y representados independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado;

E igual o diferente así como representado por un grupo alquileo $C_1 - C_6$ ramificado o no ramificado, un grupo ciclohexilo, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 presente sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

A igual o diferente así como representado por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n igual o diferente así como representado por $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

L igual o diferente así como representado por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2-CH(C_6H_5)$;

a igual o diferente así como representado por un número entero de 2 a 350 ;

5 d igual o diferente así como representado por un número entero de 1 a 350 ;

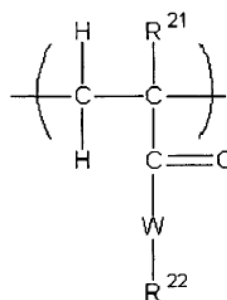
R^{19} igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado,

R^{20} igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ no ramificado.

10 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4 , **caracterizado porque** como macromonomero de poliéter se emplean isoprenol alcoxilado y/o hidroxibutilviniléter alcoxilado y/o (met)alilalcohol alcoxilado y/o metilpolialquilenglicol con grupo vinilo con preferiblemente en cada caso un número promedio aritmético de grupos oxialquilenos de 4 a 340 .

15 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5 , **caracterizado porque** como material monomérico de partida se vierte en el reactor de polimerización un compuesto vinílicamente insaturado, el cual reacciona mediante polimerización y mediante ello genera una unidad estructural en el copolímero, la cual está presente según las fórmulas generales (IIIa) y/o (IIIb)

(IIIa)



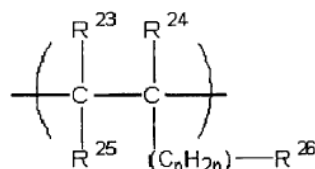
con

R^{21} igual o diferente así como representado por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado;

W igual o diferente así como representado por O y/o NH;

20 R^{22} igual o diferente así como representado por un grupo monohidroxialquilo $C_1 - C_5$ ramificado o no ramificado;

(IIIb)



con

R^{23} , R^{24} y R^{25} en cada caso iguales o diferentes así como representados en cada caso independientemente por H y/o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado;

25 n igual o diferente así como representado por $0, 1, 2, 3$ y/o 4 ;

R²⁶ igual o diferente así como representado por (C₆H₅), OH y/o -COCH₃.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como iniciador de polimerización por radicales libres se emplea un sistema iniciador redox.
- 5 8. Método según la reivindicación 7, **caracterizado porque** como sistema iniciador redox se elige la mezcla H₂O₂/FeSO₄, la cual es empleada junto con un agente reductor.
9. Método según la reivindicación 8, **caracterizado porque** como agente reductor se emplean sulfito de sodio, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, hidroximetansulfonato de sodio, ácido ascórbico, ácido iso-ascórbico o mezclas de ellos.
- 10 10. Método según una de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** después del ajuste del valor de pH de polimerización y durante la dosificación del monómero ácido, se alimenta un componente del sistema iniciador redox y/o agente reductor en el reactor de polimerización.
11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el valor de pH de polimerización en el medio acuoso es ajustado de modo que, respecto al iniciador de polimerización por radicales libres empleados, la formación de radicales libres por unidad de tiempo es aproximadamente máxima.
- 15 12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el medio acuoso está presente en forma de una solución acuosa.
13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el reactor de polimerización es un recipiente semi-continuo con agitación.
- 20 14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el macromonómero de poliéter colocado en el reactor de polimerización reacciona mediante la polimerización por radicales libres, hasta por lo menos 80 % molar, preferiblemente hasta por lo menos 90 % molar.
- 25 15. Método según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** se alimenta tanto monómero ácido por unidad de tiempo al reactor de polimerización, hasta la transformación de 70 % molar del macromonómero de poliéter presente en el reactor de polimerización, que el valor de pH en el medio acuoso se desvía como máximo ± 0,2, preferiblemente como máximo ± 0,1 del valor de pH de polimerización ajustado inicialmente.
- 30 16. Método según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** el macromonómero de poliéter colocado reactor de polimerización reacciona hasta por lo menos 80 % molar mediante la reacción por radicales libres **y porque** se alimenta tanto monómero ácido por unidad de tiempo al reactor de polimerización, hasta la transformación de 80 % molar del macromonómero de poliéter colocado en un reactor de polimerización, que el valor de pH en el medio acuoso se desvía como máximo ± 0,3 del valor de pH de polimerización ajustado inicialmente.
17. Método según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** el valor de pH de polimerización es 4,0 a 7,0, preferiblemente 4,5 a 6,5 así como particularmente preferido 4,8 a 6,0 y la temperatura del medio acuoso durante la polimerización por radicales libres es 0 a 90 °C, preferiblemente 10 a 35 °C.
- 35 18. Método según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** se colocan el monómero ácido junto con agua en la unidad de dosificación y se dosifica una solución acuosa del monómero ácido desde el dispositivo de dosificación al reactor de polimerización, donde antes de la dosificación al reactor de polimerización puede transformarse una cantidad parcial del monómero ácido en la correspondiente sal de monómero ácido, mediante la adición de base.
- 40 19. Método según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** el ajuste del valor de pH de polimerización en el medio acuoso ocurre por dosificación del monómero ácido al reactor de polimerización así como adición de una base al reactor de polimerización y/o al dispositivo de dosificación, de modo que ya antes del ajuste del valor de pH de polimerización, en el reactor de polimerización está presente monómero ácido y/o sal de monómero ácido.
- 45 20. Método según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** en el reactor de polimerización está presente tanto macromonómero de poliéter por mol de monómero ácido, que en el copolímero formado se ajusta una relación molar, promedio aritmético, de unidades estructurales de monómero ácido a unidades estructurales de macromonómero de poliéter de 20:1 a 1:1, preferiblemente de 12:1 a 1:1.

21. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado porque** en total por lo menos 45 % molar, sin embargo preferiblemente por lo menos 80 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero son generadas mediante polimerización por radicales libres de monómero ácido y macromonómero de poliéter.

5 22. Método según una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado porque** al reactor de polimerización se alimenta un regulador de cadena, el cual está presente preferiblemente en forma disuelta.