

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 963**

51 Int. Cl.:

C08F 216/14 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C04B 16/04 (2006.01)

C08F 2/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2009 PCT/EP2009/065784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010 WO10076091**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2009 E 09765068 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2373706**

54 Título: **Mezcla de polimerización que puede ser elaborada sin agua**

30 Prioridad:

08.12.2008 EP 08170959

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2016

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**ALBRECHT, GERHARD;
HOMMER, HERBERT y
WOHLHAUPTER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 589 963 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

Mezcla de polimerización que puede ser elaborada sin agua

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la elaboración de una mezcla de polimerización que contiene copolímeros, la mezcla de polimerización que contiene copolímeros, así como su utilización.

5 Es conocido que a menudo se adicionan aditivos en forma de agentes de dispersión a suspensiones acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas pulverizadas, como por ejemplo arcillas, harina de silicato, tiza, hollín, harina de rocas y aglutinantes hidráulicos para la mejora de sus propiedades de procesabilidad, es decir, capacidad para ser amasadas, extensibilidad, capacidad de pulverización, capacidad de bombeo y fluidez. Tales aditivos tienen la capacidad de romper aglomerados de sólidos, dispersar las partículas formadas y de esta manera mejorar la propiedad de procesamiento. Este efecto es utilizado, especialmente, también de manera específica en la elaboración de mezclas de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos como cemento, cal, yeso o anhidrita.

10 Para transformar estas mezclas de materiales de construcción sobre la base de los aglutinantes mencionados a una forma lista para utilizar, que pueda ser procesada, generalmente es necesaria esencialmente más agua de amasado de lo que sería necesario para el siguiente proceso de hidratación o solidificación. La fracción de vacíos formados por el agua excesiva, luego evaporada, en el material de construcción fraguado conduce a resistencias mecánicas y estabilidades deterioradas significativamente,

15 Para reducir esta fracción excesiva de agua en el caso de una consistencia de procesamiento predeterminada y/o mejorar la propiedad de procesamiento en una relación de agua/aglutinante predeterminada, se utilizan aditivos que son denominados, en general, como medios de reducción de agua o disolventes. Como medios de este tipo se utilizan en la práctica, especialmente, copolímeros que son elaborados por la copolimerización radical de monómeros ácidos con macro-monómeros de poliéter.

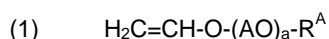
20 En la WO 2005/075529 se describen copolímeros sinterizados en soluciones acuosas, que además de unidades estructurales de monómeros ácidos presentan como unidades estructurales de macro-monómero de poliéter unidades estructurales de vinil-oxi-poli(etilenglicol). Las soluciones acuosas que contienen estos tipos de copolímero son muy utilizadas como disolventes de gran poder, ya que presentan propiedades de aplicación ventajosas.

25 El relativamente contenido alto de agua de las soluciones de copolímeros de este tipo, sin embargo, puede provocar las siguientes desventajas durante su elaboración: El rendimiento espacio-temporal no es óptimo, ya que el agua no existe como reactante sino como disolvente. Además, debido al disolvente agua se genera un gasto adicional durante el almacenamiento y el transporte. La eliminación del agua mediante procedimientos de secado apropiados es, en comparación, costosa.

30 Es por ello objeto de la presente invención, poner a disposición un procedimiento para la elaboración de copolímeros que demuestren buenas propiedades como agentes de dispersión para aglutinantes hidráulicos, especialmente como disolventes.

35 El objeto es resuelto mediante un procedimiento para la elaboración de una mezcla de polimerización que presenta copolímeros y en la que un derivado de poliéter de viniloxialquilo con un éster de monómero ácido para la formación del copolímero es transformado en presencia de un iniciador de polimerización radical mediante polimerización radical,

40 En donde la polimerización radical transcurre en un medio que contiene menos de 25 % en peso de agua, así como en total más del 60 % en peso de copolímero, derivado de poliéter de viniloxialquilo y éster de monómero ácido, la relación molar del éster de monómero ácido con respecto al derivado de poliéter de viniloxialquilo es de 20:1 hasta 1:1 y el derivado de poliéter de viniloxialquilo se encuentra presente conforme a la fórmula general (I)



45 donde R^A es igual o diferente y está representado por $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$, un grupo alquilo lineal o ramificado C_1-C_{12} , grupo cicloalquilo C_1-C_8 , grupo fenilo o grupo arilalquilo C_7-C_{12} ,

A es igual o diferente y está representado por C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 , y

a es igual o diferente y está representado por un número entero entre $5 - 350$,

la relación molar del derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado con respecto al iniciador de polimerización radical utilizado es de 2 a 100 y el derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado se proporciona de forma tal, que al derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado se adicionan 0,1 ppm a 10000 ppm de un estabilizador presente como compuesto orgánico, que es adecuado para la inhibición de la descomposición oxidativa de los grupos alcoxi presentes en poliéteres y/o el derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado se encuentra enriquecido con nitrógeno disuelto con empobrecimiento de oxígeno disuelto. Los ésteres de monómeros ácidos conforme a la invención son monómeros copolimerizables radicalmente que presentan, al menos un enlace doble de carbono y que pueden ser transformados, mediante hidrólisis o saponificación alcalina en un monómero ácido que contiene, al menos, una función ácida. Ya que se utilizan ésteres de monómeros ácidos (ésteres de ácido carboxílico) se obtienen unidades estructurales neutras en el copolímero que pueden ser saponificadas alcalinamente (por ejemplo en el hormigón). De esta manera, las cargas negativas necesarias para el efecto se generan durante la utilización (el grupo éster que se desprende bajo las condiciones de utilización alcalinas actúa prácticamente como una especie de grupo protector para la función de ácido carboxílico). Los anhídridos de monómeros ácidos, como el anhídrido de ácido maleico, hidrolizan, sin embargo, apenas entran en contacto con agua.

15 Enriquecer con nitrógeno disuelto con empobrecimiento de oxígeno disuelto significa, que se disminuye la fracción de oxígeno disuelto y se aumenta la fracción de nitrógeno disuelto.

20 La mezcla de polimerización que contiene copolímeros que puede obtenerse con el procedimiento conforme a la invención es un agente de dispersión de alta calidad que debido al bajo contenido de agua puede ser elaborado con un alto rendimiento espacio-tiempo. El coste de almacenamiento y transporte es correspondientemente bajo. Además, la mezcla de polimerización con contenido de copolímeros que puede obtenerse con el procedimiento de acuerdo a la invención, normalmente puede disolverse especialmente bien en agua, por lo tanto también en sistemas de aglutinantes acuosos. La calidad del producto de procedimiento obtenido es excelente como agente de dispersión o disolvente. En general puede decirse que el procedimiento conforme a la invención produce un producto de calidad de manera especialmente económica.

25 Generalmente como ésteres de monómeros ácidos se utilizan ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido maleico y/o ésteres de ácido acrílico, preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, y/o acrilato de 2-etilhexilo. Como ésteres de monómeros ácidos se puede utilizar, además, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de metilo y/o metacrilato de etilo.

30 Normalmente la temperatura en el medio, en el que se desarrolla la polimerización radical, asciende durante la polimerización radical a entre 40 y 140 °C, preferentemente entre 70 y 100 °C.

El iniciador de la polimerización radical se encuentra presente, usualmente, como azocompuesto, como peróxido, como persulfato, como hidrazona, en donde se prefieren generalmente azocompuestos.

Como iniciadores de la polimerización radical pueden ser utilizados, especialmente, diferentes azo- iniciadores, que presentan en cada caso distintas temperaturas de descomposición.

35 Por lo general la polimerización radical se desarrolla en un medio que contiene menos del 5 % en peso de agua, así como en su totalidad más del 80 % en peso de copolímeros, derivado de poliéter de viniloxialquilo y éster de monómero ácido.

En una forma de ejecución preferente en la fórmula general (I) R^A se encuentra presente como grupo metilo. El monómero correspondiente se puede obtener mediante vinilización (adición a acetilos) de metil polietilenglicol.

40 En otra forma de ejecución preferente, en la fórmula general (I) R^A se encuentra presente como $-CH_2-C(CH_3)_2-OH$. El monómero correspondiente puede ser obtenido de manera económica mediante la ruptura de la alcoxilación de macromonómeros de éter con óxido de isobutileno.

A menudo, en la fórmula general (I) en C_xH_{2x} se representa mediante 2, es decir que con frecuencia se implemente derivado de vinil-oxi-etilpoliéter.

45 Preferentemente, en la fórmula general (I) a es representado con un número entero entre 8 - 200.

Por lo general se utiliza un regulador de cadena, que preferentemente se encuentra presente como composición mercapto.

Preferentemente el medio, en el que se desarrolla la polimerización radical contiene menos del 3 % en peso de agua, preferentemente menos del 1 % en peso. Sería óptimo trabajar en un estado absolutamente libre de agua, en

donde, sin embargo, el secado relacionado de los componentes de partida correspondientes sería verdaderamente costoso.

5 A menudo el derivado de poliéter de viniloxialquilo se pone a disposición de forma tal, que al derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado se ha añadido 1 ppm a 1000 ppm de un estabilizador presente como compuesto orgánico, que es adecuado para la inhibición de la descomposición oxidativa de los grupos alcoxi presentes en poliéteres.

10 Estabilizadores adecuados (para la inhibición de la descomposición oxidativa de los grupos alcoxi presentes en poliéteres) se eligen a menudo de derivados difenilamino, como difenilamino como tal, trimetil dihidro quinolina polímero, monofenoles alquilizados, como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, hidroquinonas alquilizadas como 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, alquileno-bis-fenoles, como 2,2'-metileno-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), compuestos benilo
 15 fenólicos, como 1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi bencilo)-2,4,6-trimetil benceno, tioéteres, como 2,2'-tiobis-(6-terc-butil-4-metilfenol) o aminas, como fenotiocina. En la práctica han demostrado ser especialmente eficientes hidroquinona monometil éter, butil hidroxitolueno (BHT), hidroxibutilanisol (BHA) y 2,6-di-terc-butil-fenol (Kerobit® TP 26) así como N,N'-di-sec-butil-p-fenildiamina (Kerobit® BPD; Kerobit® de BASF SE).

15 El empobrecimiento de oxígeno disuelto con nitrógeno disuelto se realiza generalmente mediante la introducción de nitrógeno en el correspondiente líquido que contiene oxígeno, de manera que el oxígeno contenido es sustituido por nitrógeno. El enriquecimiento de oxígeno mediante el empobrecimiento de nitrógeno provoca un retroceso de la descomposición oxidativa de los grupos alcoxi presentes en poliéteres. A menudo el derivado de poliéter de viniloxialquilo es enriquecido mediante el empobrecimiento de oxígeno disuelto con nitrógeno disuelto de manera
 20 que el derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado presenta nitrógeno disuelto a oxígeno disuelto en una relación cuantitativa molar mayor a 10, preferentemente mayor a 30.

La presente invención hace referencia, además, a una mezcla de polimerización que contiene copolímeros, que se puede elaborar conforme al procedimiento antes descrito.

25 Además, la presente invención hace referencia a la utilización de la mezcla de polimerización que contiene copolímeros como disolvente para aglutinantes hidráulicos, especialmente para cemento o yeso y/o como disolvente para aglutinantes hidráulicos latentes. La mezcla de polimerización que contiene copolímeros puede ser utilizada, por ejemplo, también como aditivo para la producción de cemento (ayuda de molienda y "reductor de agua" para cementos Portland puros o cementos compuestos).

A continuación la invención se explicará más detalladamente con ayuda de ejemplos de ejecución.

Ejemplo de síntesis 1

30 (Ejemplo de referencia)

En un recipiente de almacenamiento 1 se disuelve primero 30,5 g (0,31 mol) de anhídrido de ácido maleico en 140 g (0,28 mol) metil polietilenglicol-500-mono-vinil-éter. 25 g (aprox. 15 % de masa) de esta mezcla de monómero se coloca en un matraz de reacción calentable, equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo y dos conexiones para entradas separadas y se calienta a 85 °C. La inerciación del reactor junto con la mezcla de
 35 monómero se realiza mediante el burbujeo de nitrógeno a través de una válvula de admisión y es mantenida durante todo el periodo de reacción. La solución de monómero restante del recipiente de almacenamiento 1 es agregada dentro de 1,5 h. Simultáneamente, de un recipiente de almacenamiento separado 2 se dosifica una solución de 4,0 g de azo di-butironitrilo en 25 ml de acetona (solución iniciadora) dentro de 2 h. A lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción toma un color marrón y se vuelve ligeramente viscosa. Una vez finalizada la adición de la
 40 solución iniciadora se sigue agitando por 1 h a 90 °C. A continuación el condensador de reflujo es reemplazado por un separador de agua y se purga la acetona que se encuentra en la mezcla de reacción. El producto bruto marrón oscuro es enfriado a 50 °C y diluido mediante la adición de 170 g de agua. Después de neutralización con 21,5 g de una solución cáustica acuosa al 50 % se obtiene una solución polímera marrón con un valor de pH de 6,5 y un contenido de sólidos de 48,9 % en peso. El peso molecular de la media de peso, que se determina mediante
 45 cromatografía por permeación del gel bajo a utilización de polietilenglicol como estándar, se encuentra en 14.000 g/mol.

Ejemplo de síntesis 2

(Ejemplo de referencia)

50 En un matraz de reacción calentable, equipado con termómetro, agitador y un embudo de goteo calentable se colocan 150 g (0,15 mol) metil polietilenglicol-1000-mono-vinil-éter, que contiene 300 ppm butil hidroxitolueno (BHT) como antioxidante y se calientan a 90 °C. Durante la fase de calentamiento el reactor es inerciarizado mediante el

5 burbujeo de nitrógeno a través de una válvula de admisión. A través de un embudo de goteo calentable se agregan 15,7 g (0,16 mol) de anhídrido de ácido maleico dentro de 1,5 h, mientras en total se agregan 3,6 g azo-dibutironitrilo, dividido en porciones iguales de 0,6 g cada una, cada 15 minutos como sustancia sólida. A lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción toma un color marrón y se vuelve ligeramente viscosa. Una vez finalizada la adición del iniciador se sigue agitando por 1 h a 90 °C. A continuación, el producto bruto marrón oscuro es enfriado a 50 °C y diluido mediante la adición de 300 g de agua. Después de neutralización con 11,2 g de una solución cáustica acuosa al 50 % se obtiene una solución polímera con un valor de pH de 6,4 y un contenido de sólidos de 35,3 % en peso. El peso molecular de la media de peso, que se determina mediante cromatografía por permeación en gel, utilizando polietilenglicol como estándar, se encuentra en 30.900 g/mol.

10 - Prueba de mortero comparable a ejemplo de síntesis 2:

15 A continuación se representa una prueba de mortero, en la que el producto de procedimiento (solución copolímera) del ejemplo de síntesis 2 es comparado con un producto análogo en vista de su efecto, elaborado mediante polimerización acuosa. El producto de comparación (una solución copolímera acuosa) fue elaborado conforme a la WO 2005/075529 mediante polimerización radical en medio acuoso. Como receta estándar recomendada se escogió la siguiente mezcla:

Cemento Portland CEM II B/S	270,00 g
Arena normal (0-2 mm, EN 196-1)	675,00 g
Agente de dispersión conforme al ejemplo	0,54 g (= 0,20 % masa sólido respecto de cemento)
Agua de amasado	según necesidad

20 Las mezclas de mortero se prepararon conforme a DIN EN 196-1, párrafo 6.3. Para la evaluación del comportamiento de flujo, las dimensiones de la expansión de la torta de hormigón de partículas de la superficie laminada del mortero se midieron en la mesa de choques tras 15 elevaciones.

Disolvente	Dimensiones de la expansión de la torta de hormigón en cm después de	
	5 min.	40 min
Producto conforme a WO 2005/075529	22,5	20,4
Producto conforme a ejemplo de síntesis 2	22,9	20,6

25 La tabla muestra que respecto de la dimensión de la expansión de la torta de hormigón los productos comparados son casi igual de buenos y cumplen, en cada caso, con las exigencias de un disolvente de alto rendimiento de alta calidad.

Ejemplo de síntesis 3

(Ejemplo de comparación)

30 El ejemplo de síntesis 1 en un recipiente de almacenamiento 1 se disuelve primero 30,5 g (0,31 mol) de anhídrido de ácido maleico en 140 g (0,28 mol) metil polietilenglicol-500-mono-vinil-éter. En un recipiente de almacenamiento separado 2 se colocan 12,1 g (0,14 mol) metiléster de ácido acrílico. Tanto de la mezcla de ácido maleico-vinil éter como también del metiléster de ácido acrílico se bombean, respectivamente, 10 % masa en un matraz de reacción calentable, equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo y dos conexiones para entradas separadas y se calienta a 85 °C. Durante la fase de calentamiento el reactor es inerciarizado mediante el burbujeo de nitrógeno a través de una válvula de admisión. El resto de los monómeros que se encuentran en los recipientes de almacenamiento 1 y 2 es dosificado a través de las dos entradas, en paralelo y con un flujo de volumen constante dentro de 1,5 h. En total se agregan 4,0 g azo-dibutironitrilo, dividido en porciones iguales, cada 15 minutos como sustancia sólida. La mezcla de reacción toma un color marrón. Una vez finalizada la adición del iniciador se sigue agitando por 1 h a 85 °C. A continuación, el producto bruto marrón oscuro es enfriado a 40 °C y diluido mediante la adición de 320 g de agua. Después de neutralización con 54,0 g de una solución cáustica acuosa al 20 % se obtiene una solución polímera con un valor de pH de 6,6 y un contenido de sólidos de 35 % en peso. El peso molecular de la

media de peso, que se determina mediante cromatografía por permeación del gel bajo a utilización de polietilenglicol como estándar, se encuentra en 15.500 g/mol.

Ejemplo de síntesis 4

(conforme a la invención)

- 5 Conforme al ejemplo de síntesis 2 se coloca en un reactor calentable 150 g (0,15 mol) metil-polietilenglicol-1000-mono-vinil-éter, que contiene 300 ppm butil hidroxitolueno (BHT) como antioxidante, a 80 °C. El reactor y la mezcla de monómero son inerciarizados mediante el burbujeo de nitrógeno a través de una válvula de admisión. Luego, a través de la entrada A, se dosifican 7,45 g azo-iniciador, diluido en 30 ml tolueno, dentro de 75 min. En paralelo, a través de la entrada B se añaden 7,45 g (0,45 mol) metiléster de ácido acrílico dentro de 60 min. Una vez finalizada la adición del iniciador se sigue agitando la mezcla de polimerización amarillo-amarronada por 45 min. a 80 °C. A continuación, el producto bruto es enfriado a 40 °C y diluido con 150 ml de agua. Resulta una solución de polímero marrón clara con un contenido de sólidos del 46 %. El peso molecular de la media de peso, que se determina mediante cromatografía por permeación del gel bajo a utilización de polietilenglicol como estándar, se encuentra en 35.000 g/mol.

15 Ejemplo de síntesis 5

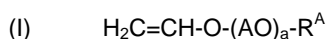
(conforme a la invención)

- 20 Conforme al ejemplo de síntesis 2, en un reactor calentado se colocan 100 g (0,08 mol) de α -viniloxi- ω -(2-metilpropan-2-ol)-poli(oxi-1,2-etanodiilo), con un peso molecular medio de 1200 g/mol y estabilizado con 300 ppm Kerobit® TP 26, a 80 °C. A través de una entrada A se añaden 5,6 g 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), disuelto en 15 ml tolueno (solución iniciadora), dentro de 60 min. En paralelo, a través de la entrada B se dosifican 16,8 g (0,16 mol) metiléster de ácido acrílico dentro de 60 min. Una vez finalizada la adición de la solución iniciadora se sigue agitando por 1 h a 90 °C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se obtiene 117 g de copolímero en forma de un líquido viscoso de color anaranjado claro. El peso molecular de la media de peso, que se determina mediante cromatografía por permeación del gel bajo a utilización de polietilenglicol como estándar, se encuentra en 24500 g/mol.

25 Los productos de los ejemplos de síntesis 1 a 5 son, en cada caso, agentes de dispersión de alta calidad o disolventes de alta calidad para aglutinantes hidráulicos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la elaboración de una mezcla de polimerización que presenta copolímeros y en la que un derivado de poliéter de viniloxialquilo con un éster de monómero ácido para la formación del copolímero es transformado en presencia de un iniciador de polimerización radical mediante polimerización radical, en donde la polimerización radical transcurre en un medio que contiene menos de un 25 % en peso de agua, así como en total más del 60 % en peso de copolímero, derivado de poliéter de viniloxialquilo y éster de monómero ácido, la relación molar del éster de monómero ácido con respecto al derivado de poliéter de viniloxialquilo es de 20 : 1 hasta 1 : 1 y el derivado de poliéter de viniloxialquilo se encuentra presente conforme a la fórmula general (I)



- 10 donde R^A es igual o diferente y está representado por $-CH_2-C(CH_3)_2-OH$, un grupo alquilo lineal o ramificado C_1-C_{12} , grupo cicloalquilo C_1-C_a , grupo fenilo o grupo arilalquilo C_7-C_{12} ,

A es igual o diferente y está representado por C_xH_{2x} , donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 , y

a es igual o diferente y está representado por un número entero entre $5 - 350$,

- 15 la relación molar del derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado con respecto al iniciador de polimerización radical utilizado es de 2 a 100, y el derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado se proporciona de forma tal, que al derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado se adicionan 0,1 ppm a 10000 ppm de un estabilizador presente como compuesto orgánico, que es adecuado para la inhibición de la descomposición oxidativa de los grupos alcoxi presentes en poliéteres, y/o el derivado de poliéter de viniloxialquilo utilizado se encuentra enriquecido con nitrógeno disuelto con empobrecimiento de oxígeno disuelto.

- 20 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque como ésteres de monómeros ácidos se utilizan ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido maleico y/o ésteres de ácido acrílico, preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

- 25 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la temperatura en el medio, en el que se desarrolla la polimerización radical, asciende durante la polimerización radical a entre 40 y 140 °C, preferentemente entre 70 y 100 °C.

4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el iniciador de la polimerización radical se encuentra presente como azocompuesto, como peróxido, como persulfato o como hidrazona, preferentemente como azocompuestos.

- 30 5. Procedimiento conforme a la reivindicación 4, caracterizado porque como iniciadores de la polimerización radical se utilizan diferentes azo- iniciadores, que presentan en cada caso distintas temperaturas de descomposición.

6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la polimerización radical se desarrolla en un medio que contiene menos del 5 % en peso de agua, así como en su totalidad más del 80 % en peso de copolímeros, derivado de poliéter de viniloxialquilo y éster de monómero ácido.

- 35 7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la fórmula general (I) R^A se encuentra presente como grupo metilo.

8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la fórmula general (I) R^A se encuentra presente como $-CH_2-C(CH_3)_2-OH$.

9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en la fórmula general (I) A es igual o diferente y se encuentra representado por C_xH_{2x} en donde $x = 2$.

- 40 10. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en la fórmula general (I) a es igual o diferente así como es representado por un número entero entre $8 - 200$.

11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque otros compuestos vinílicos se utilizan como comonómero.

- 45 12. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se utiliza un regulador de cadena, que preferentemente se encuentra presente como composición mercapto.

13. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el medio, en el que se desarrolla la polimerización radical contiene menos del 3 % en peso de agua, preferentemente menos del 1 % en peso.

5 14. Mezcla de polimerización que contiene copolímeros y que puede ser elaborada de acuerdo al procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Utilización de una mezcla de polimerización que contiene copolímeros conforme a la reivindicación 14 como disolvente para aglutinantes hidráulicos, especialmente para cemento o yeso y/o como disolvente para aglutinantes hidráulicos latentes.