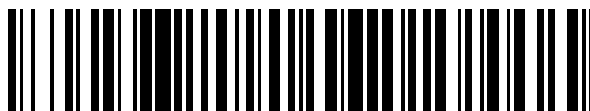


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 439**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C04B 103/30 (2006.01)

C04B 103/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2013 PCT/EP2013/075943**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO2014090743**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2013 E 13801598 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2931416**

54 Título: **Procedimiento continuo de preparación de copolímeros**

30 Prioridad:

11.12.2012 EP 12196410

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

19.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHWEDE, CHRISTIAN;
KAISER, GÜNTER;
BRODHAGEN, ANDREAS y
VIERLE, MARIO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 617 439 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento continuo de preparación de copolímeros

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de un copolímero en el cual el aparato de polimerización comprende un reactor de bucle que comprende al menos una zona de reacción con elementos internos de enfriamiento y de mezclado y que tiene una potencia de eliminación de calor con base en volumen de al menos $10 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$.

Se sabe que los aditivos en forma de dispersantes se agregan a suspensiones acuosas de sustancias orgánicas o inorgánicas pulverulentas tales como arcillas, silicato molido, tiza, negro de humo, roca molida y aglutinantes hidráulicos con el fin de mejorar su capacidad de tratamiento, es decir la capacidad de amasar, de pintar, de rociar, de bombear o de fluir. Tales aditivos son capaces de romper los aglomerados de sólidos, de dispersar las partículas formadas y de esta manera mejorar la capacidad de tratamiento. Este efecto es explotado particularmente de una manera dirigida en la producción de mezclas de materiales de construcción que comprenden aglutinantes hidráulicos como el cemento, cal, yeso o anhídrido.

Para convertir estas mezclas de materiales de construcción a base de los aglutinantes antes mencionados en una forma lista para usar, capaz de tratarse, generalmente es necesario usar significativamente más agua de reposición de la que se requeriría para los subsiguientes procedimientos de hidratación o curado. El volumen vacío formado en el cuerpo concreto como resultado del agua excesiva que se evapora más tarde conduce a fuerzas y resistencias mecánicas significativamente afectadas.

Para reducir esta agua excesiva en el caso de una consistencia de tratamiento prescrita y/o mejorar la capacidad de tratamiento a una proporción prescrita de agua/aglutinante, se usan aditivos que generalmente se denominan agentes de reducción de agua o plastificantes. Los polímeros que se preparan mediante copolimerización por radicales libres de monómeros ácidos con macro monómeros de poliéter se usan frecuentemente en la práctica como tales agentes. La copolimerización se lleva a cabo habitualmente en el modo de lotes o en el modo semicontinuo.

El documento EP-B-1 218 427 describe un procedimiento continuó para preparar dichos copolímeros de los cuales se dice que en calidad de plastificantes/agentes de reducción de agua exhiben un mejor desempeño que los copolímeros correspondientes que han sido preparados en operación por lotes o semicontinua. En el procedimiento de producción continua descrito en el documento EP-B-1 218 427, primero se produce una corriente de monómeros que comprende un monómero ácido y un macromonómero de poliéter. Esta corriente de monómero producida previamente que comprende monómero ácido y macromonómero de poliéter se polimeriza por medio de una corriente de iniciador en una zona de reacción y finalmente se retira una corriente de polímero de la zona de reacción.

El documento EP 2 113 519 describe un procedimiento para preparar dichos copolímeros en el cual se usan radicales generados de modo electroquímico para iniciar la polimerización por radicales libres. Se menciona además que virtualmente todos los aparatos conocidos del procedimiento continuó pueden estar equipados con correspondientes celdas electrolíticas o incluso pueden ser parte de celdas electrolíticas. En este contexto se mencionan reactores tubulares y de haz de tubos, reactores de bucle y reactores de discos giratorios.

El documento WO 2009/100956 igualmente describe un procedimiento continuo para preparar copolímeros a base de monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter. La diferencia significativa del documento EP-B-1 218 427 es la adición por separado de monómero ácido y de macromonómero de poliéter. De esta manera, pueden evitarse reacciones secundarias no deseadas entre el monómero ácido y el macromonómero de poliéter.

Además, existe una necesidad de suministrar procedimientos continuos más eficientes para la preparación de copolímeros a base de monómeros ácidos macromonómeros de poliéter. En particular, el rendimiento espacio-tiempo deben incrementarse y el desempeño de los plastificantes producidos debe mejorarse aún más.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención fue suministrar un procedimiento que mejorara aún más la eficiencia de la preparación de copolímeros en el cual los copolímeros mostrarán buen rendimiento como dispersantes para aglutinantes hidráulicos, especialmente como plastificantes/agentes de reducción de agua.

Este objeto se logra mediante un procedimiento para la preparación continua de polímeros en un aparato de polimerización donde los materiales iniciales comprenden al menos un macromonómero de poliéter olefinicamente insaturado y al menos un monómero ácido olefinicamente insaturado y al menos un iniciador de radicales libres y la polimerización se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de -20 a $+120^\circ\text{C}$, en cuyo caso el aparato de polimerización comprende al menos un reactor de bucle que tiene al menos un conducto de alimentación para los materiales iniciales y al menos una salida donde el reactor de bucle comprende al menos una zona de reacción con elementos internos de enfriamiento y mezclado; y la al menos una zona de reacción tiene una potencia de eliminación de calor en base al volumen, de al menos $10 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$.

De manera sorprendente se ha encontrado que pueden lograrse tiempo de residencia significativamente más bajos y de esta manera rendimientos superiores de espacio-tiempo en comparación con la técnica anterior en un aparato de polimerización que comprende un reactor de bucle el cual comprende al menos una zona de reacción con elementos internos de enfriamiento y mezclado y el cual tiene una potencia de eliminación de calor en base al volumen de al menos $10 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$. Aquí se da preferencia a configuraciones que comprenden al menos una zona de reacción que tiene una potencia de eliminación de calor de al menos $15 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$. El intervalo es particularmente preferible desde 10 hasta $2000 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$. En una forma de realización particularmente preferida, todo el reactor de bucle tiene una potencia de eliminación de calor en base al volumen de al menos $20 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$, de modo particularmente preferible en el intervalo de 20 a $1000 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$.

Tales potencias de transferencia de calor no pueden lograrse usando reactores convencionales tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2009/100956. Los reactores de bucle de acuerdo con la invención comprenden al menos una zona de reacción con elementos internos de enfriado y de mezclado por los cuales fluye el medio de reacción por convección en la sección de mezclado y los cuales tienen una potencia de eliminación de calor en base al volumen de al menos $10 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$. Esto puede lograrse, por ejemplo, por integración de un reactor de tubo, que tiene elementos de enfriado y de mezclado, al reactor de bucle y el reactor de tubo puede ser, por ejemplo, un reactor de tubo del tipo CSE-XR de Fluitec Georg AG o un reactor SMR de Sulzer. En una forma de realización particularmente preferida, el reactor de bucle de acuerdo con la invención comprende una pluralidad de reactores de tubo que tienen elementos de enfriado y de mezclado que están unidos entre sí de una manera circular. En particular, el aparato de polimerización puede comprender un reactor de bucle que está hecho de una pluralidad de reactores de tubo que tienen elementos de enfriamiento y de mezcla que se conectan unos a otros de una manera circular. En particular puede haber 2, 3, 4, 5 o 6 reactores de tubo.

Los elementos internos de enfriamiento no sólo permiten un área muy grande para intercambio de calor entre el medio de enfriamiento y la mezcla de reacción que va a generarse y una alta potencia de transferencia térmica que va lograrse esta manera, sino que los elementos de enfriamiento al mismo tiempo aseguran y mejoran el mezclado de la mezcla de reacción. El mezclado simultáneo y la eliminación de calor hacen posible de esta manera un alto nivel de eliminación de calor a bajas diferencias de temperatura entre el medio de enfriamiento y la mezcla de reacción. Esto a su vez es un pre-requisito importante para mantener la reacción continua en una ventana estrecha de temperatura, independientemente del rendimiento exacto.

El reactor de bucle permite preferiblemente de esta manera un control ajustado de temperatura, es decir un incremento en la temperatura durante la reacción de menos de 10°C , de modo particularmente preferible de menos de 5°C .

En una forma de realización preferida, el reactor de bucle comprende un aparato para hacer circular el medio de reacción. En particular tales dispositivos son bombas de engranajes.

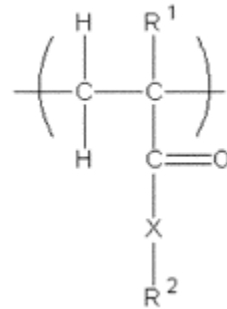
El reactor de bucle de acuerdo con la invención conduce a la retromezcla del medio de reacción. Como resultado, la concentración del macromonomero de poliéter olefinicamente insaturado en la solución de reacción puede ajustarse a un valor muy bajo. Esto hace posible suprimir reacciones secundarias, por ejemplo la reacción de hidrólisis de los monómeros de poliéter y al mismo tiempo hacer posibles altas conversiones a los polímeros deseados.

El aparato de polimerización puede tener opcionalmente al menos un reactor operado de modo continuo que está localizado corriente abajo del reactor de polimerización y al cual se introducen la composición de reacción que comprende el copolímero a través de la salida del reactor de bucle. Los materiales monoméricos iniciales y/o los componentes del iniciador pueden introducirse luego al reactor corriente abajo con el fin de incrementar la conversión.

Para los propósitos de la presente invención, el término monómero ácido olefinicamente insaturado se refiere a monómeros copolimerizables por radicales libres que tienen al menos un enlace doble de carbono y comprenden al menos una función ácida y actúan como ácido en un medio acuoso. Además, el término monómero ácido también abarca monómeros copolimerizables por radicales libres que tienen al menos un enlace doble de carbono y forman al menos una función ácida como resultado de una reacción de hidrólisis en un medio acuoso y reaccionan como ácidos en un medio acuoso (por ejemplo: anhídrido maleico). Macromonomeros de poliéter olefinicamente insaturados para los propósitos de la presente invención son compuestos copolimerizables por radicales libres que tienen al menos un enlace doble de carbono y al menos dos oxígenos de éter, con la condición de que las unidades estructurales de macromonomero de poliéter comprendidas en el copolímero tienen cadenas laterales que comprenden al menos dos oxígenos de éter.

En una forma de realización preferida de la invención, el monómero ácido se hace reaccionar por polimerización para producir una unidad estructural que tiene una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id) en el copolímero,

(Ia)



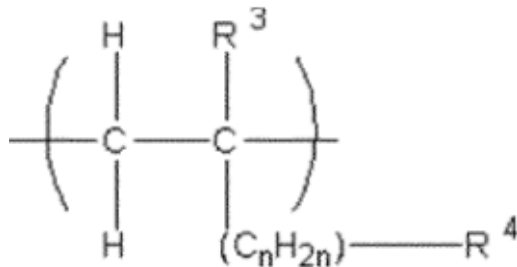
en la cual

5 los radicales R^1 son idénticos o diferentes, es decir se encuentran sustituidos de modo idéntico o diferentes dentro del copolímero, y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado; preferiblemente H o CH_3 ;

los radicales X son idénticos o diferentes y son cada uno $NH-(C_nH_{2n})$ donde $n = 1, 2, 3$ o 4 y/o $O-(C_nH_{2n})$ donde $n = 1, 2, 3$ o 4 , preferiblemente $NH-C_4H_9$, y/o una unidad ausente, es decir X no está presente;

los radicales R^2 son idénticos o diferentes y son, cada uno, OH, SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ y/o $C_6H_4-SO_3H$ para-sustituido, con la condición de que cuando X es una unidad ausente, R^2 es OH;

(Ib)



10

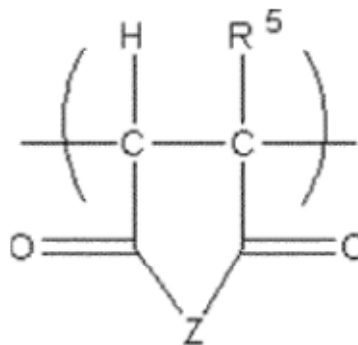
en la cual

los radicales R^3 son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente CH_3 ;

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

15 los radicales R^4 son idénticos o diferentes y son, cada uno, SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ y/o $C_6H_4-SO_3H$ para-sustituido;

(Ic)

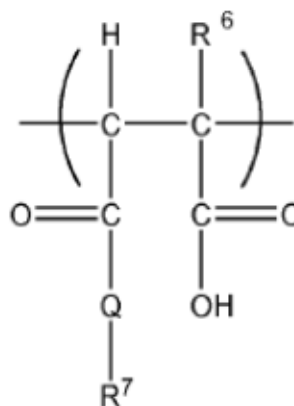


en la cual

los radicales R^5 son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente H;

- 5 los radicales Z son idénticos o diferentes y son, cada uno, O y/o NH;

(Id)



en la cual

los radicales R^6 son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente H;

- 10 los radicales Q son idénticos o diferentes y son, cada uno, NH y/o O;

los radicales R^7 son idénticos o diferentes y son, cada uno, H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ donde $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $(C_nH_{2n})-OH$ donde $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 ; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ donde $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ donde $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ y/o $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_\alpha-R^9$ donde $m = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $e = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $A' = C_xH_{2x}$ donde $x' = 2, 3, 4$ o 5 , preferiblemente $x' = 2$, y/o $CH_2C(C_6H_5)H-$, $\alpha =$ un número entero de 1 a 350, preferiblemente $\alpha = 15-200$, donde los radicales R^9 son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente CH_3 .

- 15

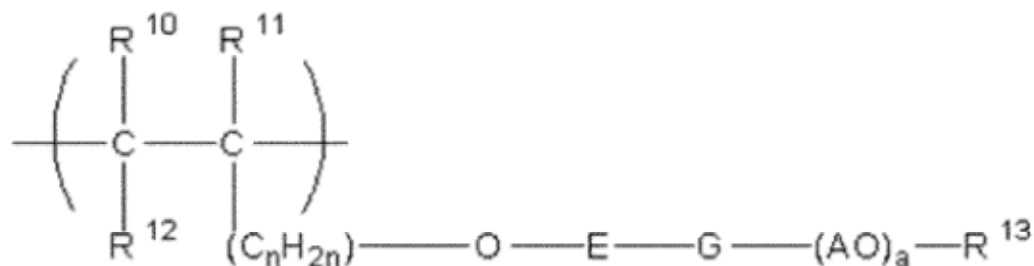
Con respecto a R^2 , R^4 y R^7 en las fórmulas estructurales Ia, Ib y Id, debe señalarse que las funciones a las correspondientes pueden encontrarse en forma desprotonizada en el polímero, es decir en la forma de las sales, particularmente cuando se agregan bases.

- 20 La expresión "idénticos o diferentes" utilizada antes más adelante indica en cada caso constancia o variabilidad dentro del polímero producido mediante el procedimiento de la invención.

En la práctica, el ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, un monoéster de ácido maleico o una mezcla de una pluralidad de estos componentes se usa con frecuencia como monómero ácido.

En una modalidad preferida de la invención, se hace reaccionar el macromonomero de poliéter mediante polimerización para producir una unidad estructural que tiene una de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId) en el copolímero,

(IIa)



5 en la que

R^{10} , R^{11} y R^{12} son en cada caso idénticos o diferentes y son, cada uno, independientemente uno de otro, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente H y/o CH_3 ;

10 los radicales E son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo alquileo de C_1 - C_6 , no ramificado o ramificado, en particular normalmente C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 o C_6 pero preferiblemente C_2 y C_4 , un grupo ciclohexilo, CH_2 - C_6H_{10} , C_6H_4 orto-, meta- o para-sustituido y/o una unidad ausente, es decir que E no está presente;

los radicales G son idénticos o diferentes y son, cada uno, O, NH y/o CO-NH, con la condición de que cuando E es una unidad ausente, G también es una unidad ausente, es decir que G no está presente;

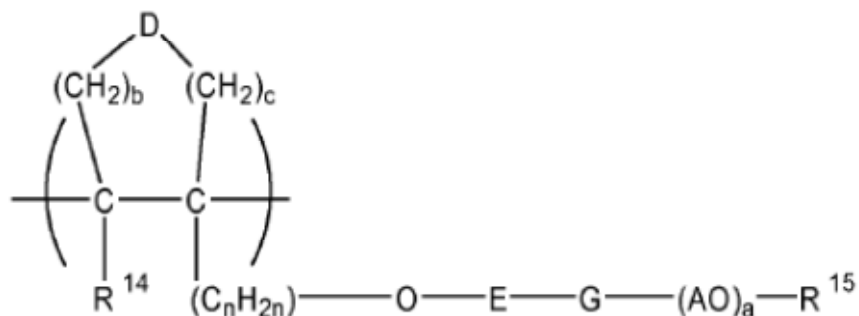
los radicales A son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 , preferiblemente $x = 2$ y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

15 los índices n son idénticos o diferentes y son, cada uno, 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

los índices a son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero de 2 a 350, preferiblemente 10-200;

los radicales R^{13} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H, un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado, CO-NH₂ y/o COCH₃, preferiblemente H, CH₃;

(IIb)



20 en la que

los radicales R^{14} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente H;

25 los radicales E son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo alquileo de C_1 - C_6 , no ramificado o ramificado, preferiblemente C_2H_4 , un grupo ciclohexilo, CH_2 - C_6H_{10} , C_6H_4 orto-, meta- o para-sustituido y/o una unidad ausente, es decir que E no está presente;

los radicales G son idénticos o diferentes y son, cada uno, una unidad ausente, O, NH y/o CO-NH, con la condición de que cuando E es una unidad ausente, G también es una unidad ausente, es decir que G no está presente;

los radicales A son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 , preferiblemente $x = 2$, y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

5 los índices n son idénticos o diferentes y son, cada uno, $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

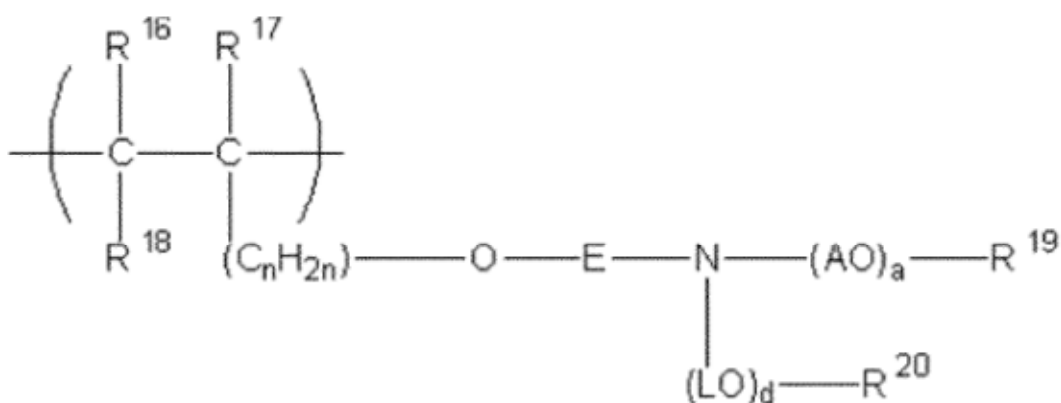
los índices a son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero de 2 a 350 , preferiblemente $10-200$;

los radicales D son idénticos o diferentes y son, cada uno, una unidad ausente, es decir que D no está presente, NH y/o O, con la condición de que cuando D es una unidad ausente: $b = 0, 1, 2, 3$ o 4 y $c = 0, 1, 2, 3$ o 4 , donde $b + c = 3$ o 4 , y

10 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 ;

los radicales R^{15} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H, un grupo alquilo de C_1-C_4 , no ramificado o ramificado, CO-NH₂ y/o COCH₃, preferiblemente H;

(IIc)



en la que

15 R^{16} , R^{17} y R^{18} son en cada caso idénticos o diferentes y son, cada uno, independientemente uno de otro, H y/o un grupo alquilo de C_1-C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente H y/o CH_3 ;

los radicales E son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo alqueno de C_1-C_6 , no ramificado o ramificado, preferiblemente C_2H_4 o C_4H_8 , un grupo ciclohexilo, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 orto-, meta- o para-sustituido y/o una unidad ausente, es decir que E no está presente;

20 los radicales A son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 , preferiblemente $x = 2$ y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

los índices n son idénticos o diferentes y son, cada uno, $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

los radicales L son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 , preferiblemente $x = 2$ y/o $CH_2-CH(C_6H_5)$;

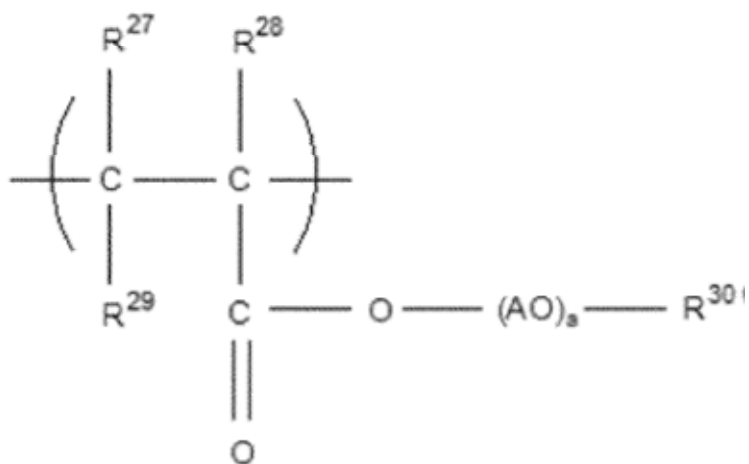
25 los índices a son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero de 2 a 350 , preferiblemente $10-200$;

los índices d son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero de 1 a 350 , preferiblemente $10-200$;

los radicales R^{19} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1-C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente H,

30 los radicales R^{20} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1-C_4 , no ramificado, preferiblemente H.

(IIId)



en la que

R^{27} , R^{28} y R^{29} son idénticos o diferentes y son, cada uno, independientemente uno de otro, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado;

5 los radicales A son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

los índices a son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero en el intervalo de 2 a 350;

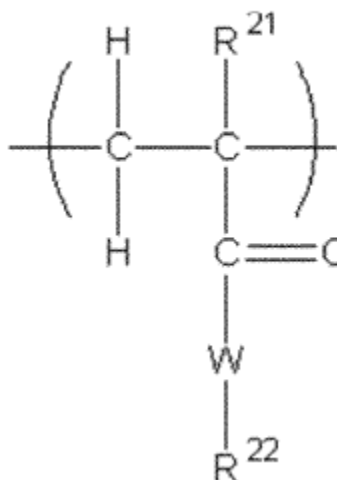
los radicales R^{30} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un radical alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado.

10 En términos generales puede decirse que las cadenas laterales de polialcoxi $(AO)_a$ de los macromonómeros de poliéter son habitualmente puras cadenas laterales de polietoxi pero no es fuera de lo común que también sean cadenas laterales mixtas de polialcoxi, en particular cadenas laterales de polialcoxi que comprenden grupos tanto propoxi como etoxi.

15 En la práctica, el isopreno alcoxilado, es decir 3-metil-3-buten-1-ol alcoxilado y/o éter de hidroxibutilvinilo alcoxilado y/o alcohol (met)alílico alcoxilado se usa frecuentemente como macromonómero de poliéter, y se prefiere alcohol alílico sobre el alcohol metalquílico y normalmente se usa en cada caso un número medio aritmético de grupos de oxialquileno de 4 a 350. Se da particular preferencia a éter hidroxibutilvinilo alcoxilado.

20 Además del monómero ácido y el macromonómero de poliéter, también pueden usarse otros tipos de monómero. En la práctica esto se hace en términos generales introduciendo un compuesto vinílicamente insaturado en calidad de material monomérico de partida al reactor de polimerización y haciendo que reaccione por polimerización para producir una unidad estructural que tiene la fórmula general (IIIa) y/o (IIIb) en el copolímero,

(IIIa)



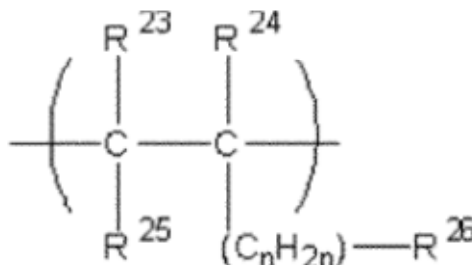
en la que

los radicales R^{21} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo de C_1-C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente H o CH_3 ;

5 los radicales W son idénticos o diferentes y son, cada uno, O y/o NH;

los radicales R^{22} son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo monohidroxiálquilo de C_1-C_5 , ramificado o no ramificado, en particular normalmente C_1 , C_2 , C_3 , C_4 o C_5 pero preferiblemente C_2 y/o C_3 ;

(IIIb)



en la que

10 R^{23} , R^{24} y R^{25} son en cada caso idénticos o diferentes y son, cada uno, independientemente uno de otro, H y/o un grupo alquilo de C_1-C_4 , no ramificado o ramificado, preferiblemente H y/o CH_3 ;

los índices n son idénticos o diferentes y son, cada uno, 0, 1, 2, 3 y/o 4;

los radicales R^{26} son idénticos o diferentes y son, cada uno, (C_6H_5) , OH y/o $OCOCH_3$.

15 Los monómeros típicos que pueden polimerizarse para producir las unidades estructurales (IIIa) o (IIIb) son, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxiopropilo, isoprenol o alcohol alílico. Otro monómero típico en este contexto es éter de hidroxibutilvinilo.

Un total de al menos 45 % molar, pero preferiblemente al menos 80 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero producido por el procedimiento se produce normalmente mediante polimerización de monómero ácido y macromonómero de poliéter.

20 En una forma de realización preferida, la cantidad de macromonómero de poliéter introducido al reactor de polimerización por mol de monómero ácido es tal que en el copolímero formado se obtiene una proporción molar

media aritmética entre unidades estructurales de monómero ácido y unidades estructurales de macromonómero de poliéter de 20:1 a 1:1, preferiblemente de 12:1 a 1:1.

5 En términos generales se usa un iniciador redox como iniciador de polimerización por radicales libres. En ese caso, habitualmente se elige el sistema $H_2O_2/FeSO_4$, preferiblemente junto con un agente reductor, en calidad de iniciador redox. Agente reductor es posible son sulfito de sodio, la sal trisódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, la sal trisódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, hidroximetanosulfonato de sodio, ácido ascórbico, ácido isoascórbico o mezclas de los mismos. En calidad de sistema iniciador redox también son posibles otros sistemas, por ejemplo aquellos basados en hidroperóxido de t-butilo, peroxodisulfato de amonio o peroxodisulfato de potasio.

10 En otra forma de realización, los componentes del iniciador, por ejemplo H_2O_2 , y el macromonómero de poliéter se introducen en forma premezclada en una corriente al reactor de polimerización.

15 Sin embargo, en calidad de iniciadores pueden usarse teóricamente todos los compuestos que se desintegran en radicales libres en condiciones de polimerización, por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, compuestos azoicos y perfosfatos. Combinar las formas de radicales libres con agentes reductores adecuados sistemas redox o catalizadores redox conocidos. Agentes reductores adecuados son, por ejemplo, sulfito de sodio, la sal trisódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, las sales trisódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, hidroximetanosulfonato de sodio, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, aminas tales como dietanolamina o trietanolamina, hidroxilamina o mezclas de los mismos. Al usar sistemas o catalizadores redox, es ventajoso hacer uso adicional de sales hidrosolubles de metales de transición tales como hierro, cobalto, níquel o plata, en cuyo caso se prefiere usar sales de hierro.

20 Un agente de transferencia de cadena que se encuentra presente preferiblemente en forma disuelta, usualmente se introduce al reactor de polimerización.

Los materiales monoméricos de partida y/o el iniciador pueden introducirse en forma de sus soluciones acuosas al reactor de polimerización.

25 En una forma de realización preferida, el al menos un macromonómero de poliéter olefinicamente insaturado y el al menos un monómero ácido olefinicamente insaturado se alimentan al reactor de bucle por medio de diferentes conductos de alimentación. Como resultado, se evitan reacciones secundarias, en particular, hidrólisis del macromonómero de poliéter por el monómero ácido.

30 La calidad de producto durante la realización del procedimiento de la invención se monitorea preferiblemente por medio de monitoreo continuo en línea de la calidad de los materiales de partida, de los intermediarios y, en cuanto sea necesario, de los productos de reacción. Aquí pueden examinarse comedirse diferentes parámetros. Los métodos adecuados de medición son todos aquellos que pueden detectar la calidad de materias primas y/o la conversión en la reacción en un tiempo suficientemente breve. Estos son, por ejemplo, procedimientos espectroscópicos tales como espectroscopía NIR, espectroscopía FT-IR, espectroscopía de Raman FT, etc. Preferiblemente, la conversión se monitorea en la reacción. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante espectroscopía de Raman.

35 El copolímero de la invención puede usarse ventajosamente como dispersante para aglutinantes hidráulicos.

El procedimiento de la invención hace posible que los polímeros de la invención se preparen en un procedimiento continuo, en el cual el procedimiento tiene las siguientes ventajas:

40 - Calidad de producto constante y mejorada, es decir reducción en las reacciones secundarias, breve estrés térmico sobre materiales de partida y productos, selectividad incrementada de la reacción.

- Alto rendimiento espacio y un tiempo, es decir alta producción en cantidad combinada con poca demora en el reactor. Por lo tanto, el procedimiento continuo en el reactor de bucle de acuerdo con la invención es también superior al procedimiento por lotes o al procedimiento continuo por lotes con respecto a los aspectos de seguridad y de toxicología.

45 -Otra ventaja del procedimiento continuo de la invención es que la calidad del producto obtenido puede controlarse por medio de análisis endivia durante el procedimiento corriente de producción mediante adaptación de los parámetros de reacción tales como tiempo de residencia, perfiles de temperatura, estequiometría de los componentes usados, etc. Además, el procedimiento puede optimizarse de manera más simple y, por lo tanto, es posible un uso eficiente de las materias primas.

50 La invención se ilustra a continuación con la ayuda de ejemplos.

Ejemplos

Descripción del aparato de polimerización usado:

5 En la figura 1 se muestra de modo esquemático una planta de producción diseñada para el procedimiento de la invención para la producción continua de copolímeros a escala de producción. La unidad de reacción comprende dos reactores de bucle (7 y 11). Cada bucle consiste en dos reactores de intercambio térmico con mezclador del tipo XR-52-NS-LQ DN200 (Fluitem AG, Suiza) (8 y 9, 12 y 13) con una longitud de 3250 mm y un volumen de 74 l para cada sección. Ambos bucles (7 y 11) están equipados con una bomba centrífuga (10 y 11). Los reactores se conectan por medio de un tubo (14).

El primer reactor de bucle (7) se conecta a los recipientes de existencias de los reactantes por medio de tubos.

10 Puede ajustarse un caudal definido por medio de bombas intermedias. La configuración de la planta comprende los siguientes recipientes de existencias: (1) para la solución acuosa del componente de éter de vinilo (el macromonómero de poliéter), solución de hidróxido de metal alcalino y el componente iniciador 3 (agente reductor); (2) para una solución de base acuosa para ajustar el pH requerido en la reacción, (3) para la solución acuosa del monómero ácido: ácido 2-propenoico (ácido acrílico), (4) para los componentes de transferencia de cadena y el
15 componente iniciador 2 (sal de Fe^{2+}), (5) para el primer componente iniciador (H_2O_2), (6) para el componente iniciador 3 (agente reductor). Los tubos de alimentación para los recipientes de existencias 1 y 2 y también 3 y 4 se combinan en cada caso de tal manera que un total de tres conductos dosificadores conducen al reactor 7, y la posición y la profundidad a la cual los conductos dosificadores se proyectan al medio de reacción se seleccionan de tal modo que la introducción a una zona ocurra con alta eficiencia de mezclado. Para asegurar evitar la pre-mezcla
20 de monómero ácido y macromonómero de poliéter, los monómeros se introducen por separado al reactor. El reactor (11) se conecta igualmente por medio de un conducto al recipiente de existencias (6) para reactantes. Puede ajustarse un caudal definido por medio de bombas que se encuentran igualmente instaladas entre éstos. Para controlar la temperatura de los reactores (7) y (11), estos se conectan con un sistema de control de temperatura (15 y 16).

25 Cada uno de los reactores (7 y 11) comprende un sensor de temperatura y en cada caso un sensor para determinar el pH y para determinar el potencial redox a la salida del reactante. Los reactores de bucle tienen una potencia de eliminación de calor en base al volumen de $-80 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$.

Ejemplos de preparación:

Ejemplo 1: de acuerdo con la invención: Preparación de un polímero en un reactor de bucle de dos etapas

30 El aparato inicialmente se lava con agua y los reactores 7 y 11 se inundan con agua. Se colocan 2540 kg de H_2O en el recipiente de existencias 1 y, mientras se agita, se adicionan 2756 kg de poli(óxido de etileno) de viniloxibutilo fundido que tiene una masa molar promedio en número de $3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ en calidad de macromonómero de poliéter y 5,39 kg de una solución acuosa de KOH (al 50 % de fuerza en peso). Después de enfriar se agitan 197.7 kg de una solución acuosa al 3 % de Rongalit C® (hidroximetilsulfonato de sodio, que pueden conseguirse en BASF SE) hasta
35 obtener una solución transparente. El envase de existencias 2 se carga con 100 kg de una solución acuosa de NaOH (al 20 % en peso). La solución de hidróxido de sodio sirve para regular el pH durante la polimerización. Se colocan 360 kg de H_2O en el recipiente de existencias 3 y se introducen 240 kg del monómero ácido 2-propenoico (ácido acrílico) mientras se agita. Se colocan 356 kg de agua en el recipiente de existencias 4 y se adicionan 16 kg de MPA (ácido 3-mercaptopropanoico) y 28.3 kg de una solución acuosa al 1,83 % en peso de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
40 mientras se agita. Un recipiente de existencias 5 se llena con una solución de H_2O_2 al 2 % (75 kg) y el recipiente de existencias 6 se carga con 485 kg de agua desionizada y 15 kg de Rongalit C®.

Al comenzar la reacción, que inician las dos bombas centrífugas y todas las bombas y la temperatura del termostato se ajusta de tal manera que la temperatura del medio de reacción se encuentre constante a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

45 Las corrientes de los reactantes de los recipientes de existencias 1, 2, 3 y 4 se ajustan de tal manera que la suma de los tiempos de residencia promedio sean de 4 minutos en el reactor 7 y de 4 minutos en el reactor 11. La corriente del recipiente de existencias 5 se ajusta a 26,1 kg/h al comienzo de la polimerización. Se asegura que la introducción del macromonómero de poliéter al reactor de polimerización se mantenga separada de aquella del monómero ácido de tal manera que el macromonómero de poliéter se mezcle con el iniciador, los materiales monoméricos de partida y la composición de reacción que comprende el copolímero en el reactor de polimerización
50 y entre en contacto con el monómero ácido sólo entonces. Después de ajustar los flujos se toman muestras a intervalos de tiempo correspondientes a la suma de los tiempos de residencia promedio de los reactores; la reacción y la reacción secundaria se detienen por medio de una solución alcalina de metoxihidroquinona al 3 % y las muestras se analizan mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) y cromatografía por exclusión de tamaño (SEC o GPC). El estado estacionario del experimento se logra cuando la forma de la curva de elución
55 cromatográfica en gel (curva de GPC) y los valores de masa molar promedio ya no cambien en función del tiempo. Después de alcanzar el estado estacionario se toma una muestra representativa de las condiciones experimentales

(polímero 1) y se analizan mediante cromatografía de exclusión de tamaño y se determina la distribución de masa molar y el promedio de la misma, y también la conversión. Al final de la reacción, todas las corrientes se ajustan a cero y el aparato es lavado con agua.

Análisis de los copolímeros del ejemplo 1

5 Los polímeros se analizan con respecto a la masa molar promedio por medio de cromatografía de exclusión de tamaño (combinación de columna: Suprema 3000, Suprema 1000 y Suprema 30 de PSS, Maguncia; Eluyente: solución acuosa de Na₂HPO₄ (0.03 mol/l) y 0,5 g/l de azida de sodio; volumen de inyección 50 µl; velocidad de flujo 0,8 ml/min). La calibración para determinar la masa molar promedio se llevó a cabo usando estándares lineales de poli(óxido de etileno).

10 Los siguientes valores pudieron determinarse:

Nombre del polímero	Mw/g·mol ⁻¹
Polímero 1 (del ejemplo 1)	46 600

15 Las conversiones de monómeros de bajo peso molecular tales como el ácido acrílico fueron determinadas por medio de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) de gradiente. Las conversiones del macromonómero se determinaron por medio de cromatografía líquida de alto rendimiento en el punto crítico de polietilenglicol ("HPLC-CC").

	Ácido acrílico	Macromonómero
Conversión en el primer reactor de bucle	88 %	80 %
Conversión total con el segundo reactor de bucle	96 %	93 %

Ensayos de uso

20 El polímero de acuerdo con la invención fue examinado en términos de sus propiedades como plastificantes y de concreto en un sistema de ensayo adecuado. Para este propósito, el polímero se llevó a pH 6,5 ± 0,2 por medio de una solución de NaOH en agua y se mezcló con pequeñas cantidades de un antiespumante convencional para controlar el contenido de poro de aire.

Se usó la siguiente formulación para los ensayos:

Material de partida	Cantidad
Tipo de cemento CEM I 42,5R	330 kg/m ³
Caliza molida	80 kg/m ³
Arena, tamaño de partícula 0 -4 mm	965 kg/m ³
Gravilla, tamaño de partícula 4 -16 mm	915 kg/m ³
Agua total	145 l/m ³ (corresponde a agua/c 0,44)
Polímero (activo, con base en ciento por ciento de sólidos)	0,495 kg/m ³

25 Al llevar a cabo los ensayos primero se mezclaron secos el cemento, la arena y la gravilla por 10 segundos. Luego se adicionó 15 % del agua y la mezcla se mezcló durante 120 segundos. El agua restante y la cantidad del polímero respectivo se adicionaron a continuación y la mezcla fue mezclada durante otros 120 segundos (esto corresponde a una proporción de agua/cemento de 0,44 y una cantidad de polímero de 0,15 % de sólidos, con base en el peso del cemento introducido). El desplome de acuerdo con DIN EN 12350-2 fue determinado a continuación tanto inmediatamente después de la producción, como después de 10:30 minutos. Como polímero de referencia se utilizó un plastificante comercial de alto rendimiento de la BASF, Glenium® ACE 430 y se empleó en la misma cantidad

30 que el polímero de acuerdo con la invención.

Se determinaron los siguientes valores:

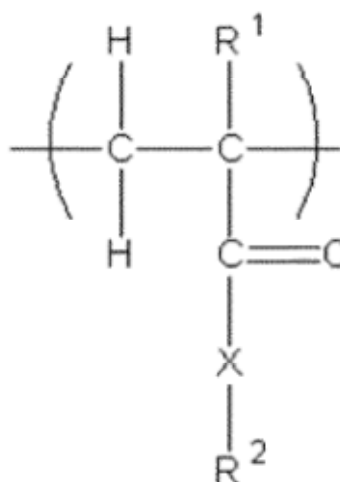
Polímero	Desplome/cm			Comentario
	Después de producción	10 minutos	30 minutos	
Referencia	59	43	31	No pudo tratarse después de 30 minutos
Polímero de acuerdo con la invención	64	43	30	

A la misma cantidad usada, el polímero preparado de acuerdo con la invención tiene una mejor acción plastificante inmediatamente después de la producción del concreto en comparación con el polímero de referencia. Además, tiene un mantenimiento comparable de consistencia.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación continua de polímeros en un aparato de polimerización, en el que los materiales iniciales comprenden al menos un macromonómero de poliéter olefinicamente insaturado y al menos un monómero ácido olefinicamente insaturado y al menos un iniciador de radicales libres; y la polimerización se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de -20 a +120°C, en el que el aparato de polimerización comprende al menos un reactor de bucle que tiene al menos un conducto de alimentación para los materiales iniciales y al menos una salida; en el que el reactor de bucle comprende al menos una zona de reacción con elementos internos de enfriamiento y de mezclado y la al menos una zona de reacción tiene una potencia de eliminación de calor en base al volumen de al menos 10 kW/m³·K.
- 5
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el monómero ácido olefinicamente insaturado se hace reaccionar mediante polimerización para producir una unidad estructural que tiene una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id) en el polímero,

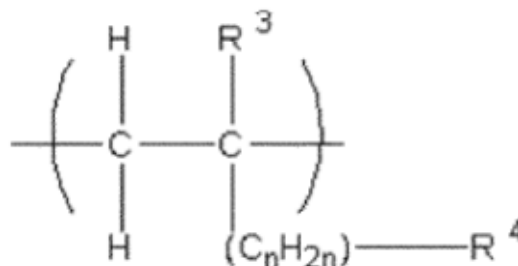
(Ia)



en la que

- 15 los radicales R¹ son idénticos o diferentes, y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado;
- los radicales X son idénticos o diferentes y son, cada uno, NH-(C_nH_{2n}) en la que n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) en la que
- n = 1, 2, 3 o 4 y/o una unidad ausente;
- 20 los radicales R² son idénticos o diferentes y son, cada uno, OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H para-sustituido, con la condición de que cuando X es una unidad ausente, R² es OH;

(Ib)



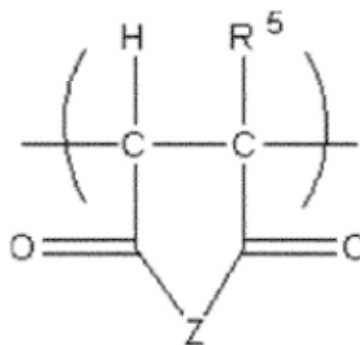
en la que

los radicales R^3 son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado;

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

los radicales R^4 son idénticos o diferentes y son, cada uno, SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ y/o $C_6H_4-SO_3H$ para-sustituido;

(Ic)



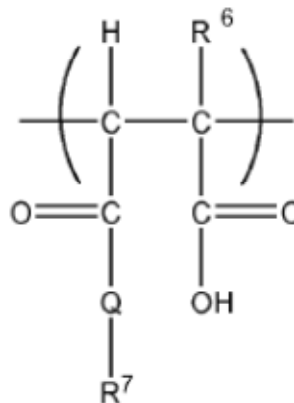
5

en la que

los radicales R^5 son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado;

los radicales Z son idénticos o diferentes y son, cada uno, O y/o NH;

(Id)



10

en la que

los radicales R^6 son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado;

los radicales Q son idénticos o diferentes y son, cada uno, NH y/o O;

15 los radicales R^7 son idénticos o diferentes y son, cada uno, H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ en la que $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $(C_nH_{2n})-OH$

en la que $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 ; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ en la que $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ en la que $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 ,

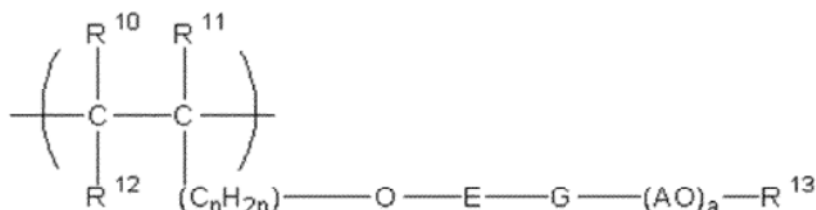
$(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ y/o $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_a-R^9$ en la que $m = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $e = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $A' = C_xH_{2x}$ en la que $x' = 2, 3, 4$ o 5 y/o $CH_2C(C_6H_5)H$, $\alpha =$ un número entero de 1 a 350

20 en la que los radicales R^9 son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el cual se usa ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, un monoéster de ácido maleico o una mezcla de una pluralidad de estos componentes como monómero ácido.

5 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el macromonómero de poliéter se hace reaccionar mediante polimerización para producir una unidad estructural que tiene una de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId) en el polímero,

(IIa)



en la que

10 R^{10} , R^{11} y R^{12} son en cada caso idénticos o diferentes y son, cada uno, independientemente uno de otro, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado;

los radicales E son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo alqueno de C_1 - C_6 , no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH_2 - C_6H_{10} , C_6H_4 orto-, meta- o para-sustituído y/o una unidad ausente;

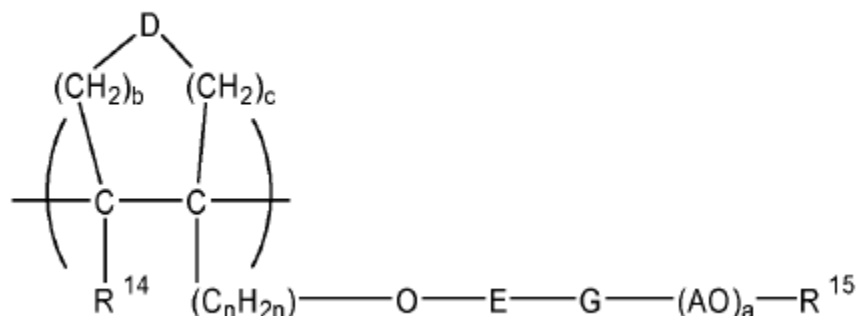
los radicales G son idénticos o diferentes y son, cada uno, O, NH y/o CQNH, con la condición de que cuando E sea una unidad ausente, G también sea una unidad ausente;

15 los radicales A son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} en la que $x = 2, 3, 4$ y/o 5 (preferiblemente $x = 2$) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

los índices n son idénticos o diferentes y son, cada uno, 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5; los índices a son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero de 2 a 350 (preferiblemente 10-200);

20 los radicales R^{13} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H, un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado, $CONH_2$ y/o $COCH_3$;

(IIb)



en la que

los radicales R^{14} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado;

25 los radicales E son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo alqueno de C_1 - C_6 , no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH_2 - C_6H_{10} , C_6H_4 orto-, meta- o para-sustituído y/o una unidad ausente;

los radicales G son idénticos o diferentes y son, cada uno, una unidad ausente, O, NH y/o CO-NH, con la condición de que cuando E sea una unidad ausente, G también sea una unidad ausente; los radicales A son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} en la que $x = 2, 3, 4$ y/o 5 , y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

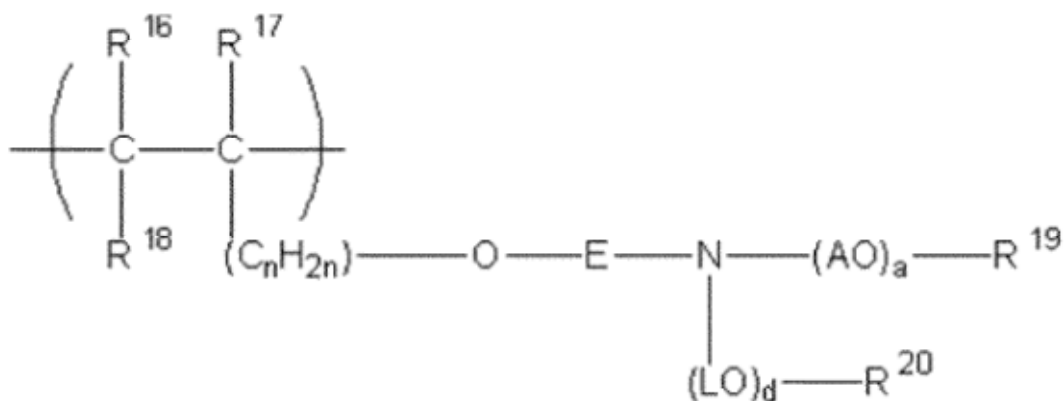
los índices n son idénticos o diferentes y son, cada uno, $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

5 los índices a son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero de 2 a 350 ;

los radicales D son idénticos o diferentes y son, cada uno, una unidad ausente, NH y/o O, con la condición de que cuando D es una unidad ausente: $b = 0, 1, 2, 3$ o 4 y $c = 0, 1, 2, 3$ o 4 , en la que $b + c = 3$ 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 , en la que $b + c = 2$ o 3 ;

10 los radicales R^{15} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H, un grupo alquilo de C_1-C_4 , no ramificado o ramificado, $CONH_2$ y/o $COCH_3$;

(IIc)



en la que

R^{16} , R^{17} y R^{18} son en cada caso idénticos o diferentes y son, cada uno, independientemente uno de otro, H y/o un grupo alquilo de C_1-C_4 , no ramificado o ramificado;

15 los radicales E son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo alqueno de C_1-C_6 , no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 orto-, meta- o para-sustituído y/o una unidad ausente;

los radicales A son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} en la que $x = 2, 3, 4$ y/o 5 , y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

los índices n son idénticos o diferentes y son, cada uno, $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

los radicales L son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} en la que $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2-CH(C_6H_5)$;

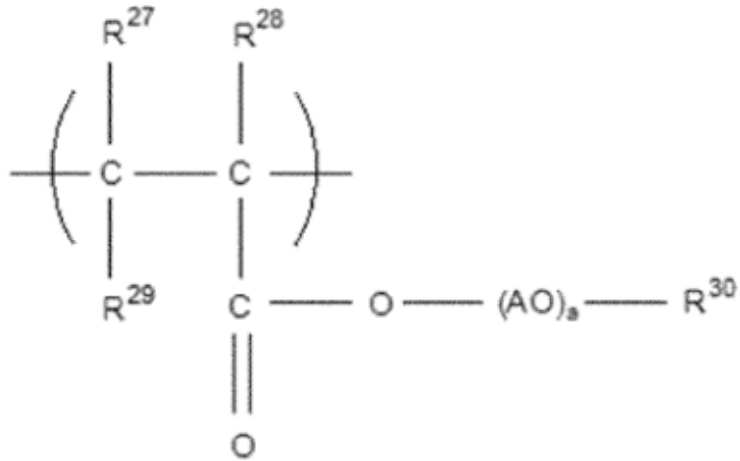
20 los índices a son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero de 2 a 350 ;

los índices d son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero de 1 a 350 ;

los radicales R^{19} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1-C_4 , no ramificado o ramificado,

los radicales R^{20} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado

(IId)



en la que

R^{27} , R^{28} y R^{29} son idénticos o diferentes y son, cada uno, independientemente uno de otro, H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado;

5 los radicales A son idénticos o diferentes y son, cada uno, C_xH_{2x} en la que $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

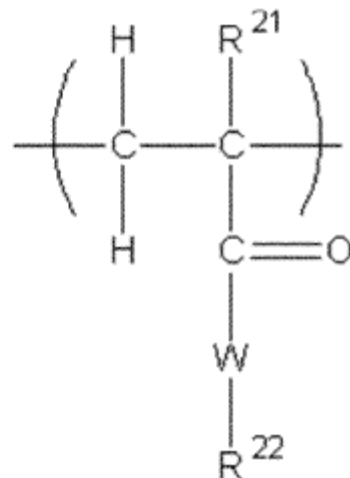
los índices a son idénticos o diferentes y son, cada uno, un número entero en el intervalo de 2 a 350;

los radicales R^{30} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un radical alquilo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado.

10 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se usa(n) isoprenol alcoxilado y/o éter de hidroxibutilvinilo alcoxilado y/o alcohol (met)alílico alcoxilado que tengan preferiblemente en cada caso un número medio aritmético de grupos oxialquilenos de 4 a 350 como macromonómero de poliéter.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual se introduce un compuesto vinílicamente insaturado como material monomérico inicial al reactor de polimerización y se hace reaccionar por polimerización para producir una unidad estructural que tiene las fórmulas generales (IIIa) y/o (IIIb) en el polímero,

(IIIa)



15

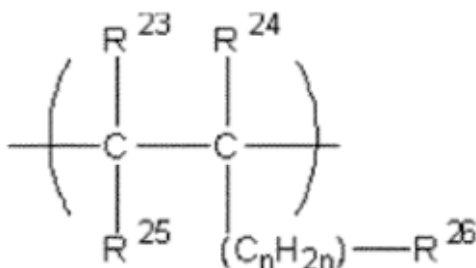
en la que

los radicales R^{21} son idénticos o diferentes y son, cada uno, H y/o un grupo de C_1 - C_4 , no ramificado o ramificado;

los radicales W son idénticos o diferentes y son, cada uno, O y/o NH;

los radicales R²² son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo monohidroxialquilo de C₁-C₅, ramificado o no ramificado;

(IIIb)



5 en la que

R²³, R²⁴ y R²⁵ son en cada caso idénticos o diferentes y son, cada uno, independientemente uno de otro, H y/o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado;

los índices n son idénticos o diferentes y son, cada uno, 0, 1, 2, 3 y/o 4;

los radicales R²⁶ son idénticos o diferentes y son, cada uno, (C₆H₅), OH y/o -COCH₃.

- 10 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la cantidad de macromonómero de poliéter olefinicamente insaturado que se introduce al reactor de polimerización por mol de monómero ácido olefinicamente insaturado es tal que en el polímero formado se obtiene una proporción molar media aritmética entre las unidades estructurales de monómero ácido y las unidades estructurales de macromonómero de poliéter de 20:1 a 1:1, preferiblemente de 12:1 a 1:1.
- 15 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual un total de al menos 45 % molar, pero preferiblemente de al menos 80 % molar de todas las unidades estructurales del polímero se producen por polimerización de monómero ácido olefinicamente insaturado y macromonómero de poliéter olefinicamente insaturado.
- 20 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual al menos un macromonómero de poliéter olefinicamente insaturado y al menos un monómero ácido olefinicamente insaturado son alimentados por separado al reactor de bucle a través de diferentes conductos de alimentación.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el reactor de bucle comprende un dispositivo para hacer circular el medio de reacción.
- 25 11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual el aparato de polimerización tiene al menos un reactor operado continuamente que se instala corriente abajo del reactor de bucle y al cual se introduce la composición de reacción que comprende polímero a través de la salida del reactor de bucle.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual los materiales monoméricos iniciales y/o los componentes del iniciador se introducen al reactor corriente abajo.

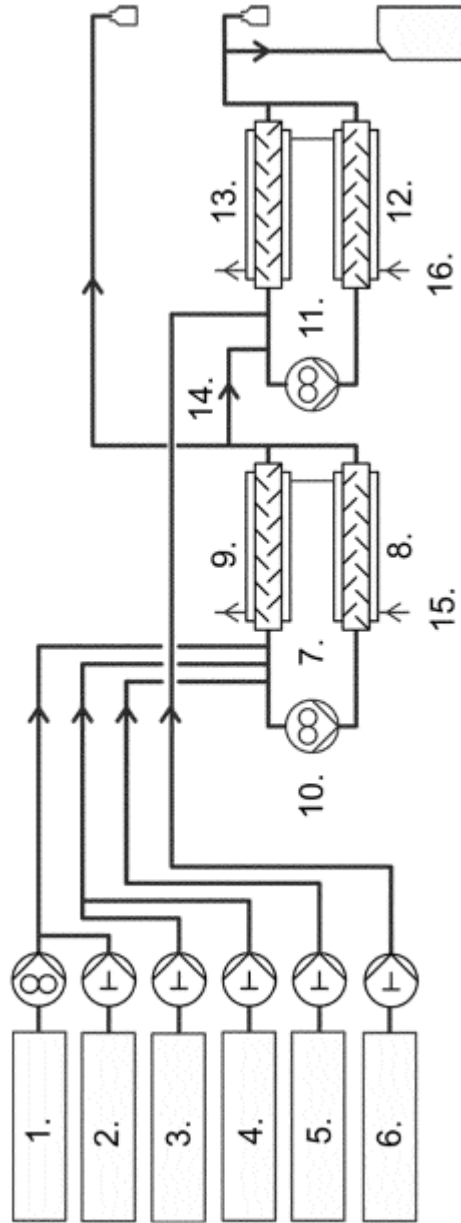


Figura 1