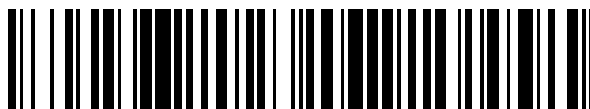


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 128**

51 Int. Cl.:

C04B 24/32 (2006.01)

C07C 323/14 (2006.01)

C04B 24/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2014** **PCT/EP2014/073281**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015** **WO15063194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2014** **E 14790620 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017** **EP 3063188**

54 Título: **Alcoxilatos de S-viniltioalcanoles**

30 Prioridad:

30.10.2013 EP 13190787

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

27.03.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

MAITRO-VOGEL, SOPHIE;
ERNST, MARTIN;
SCHADE, CHRISTIAN;
TUZINA, PAVEL;
TRAN-THIEN, HOANG TRANG;
REIS-WALTHER, EVA-MARIA;
SHABELINA, NATALIA;
HILLESHEIM, NINA SUSANNE y
SCHOLZ, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 661 128 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

Alcoxilatos de S-viniltioalcanoles

La presente invención se refiere a alcoxilatos de S-viniltioalcanoles y polímeros que contienen dichos alcoxilatos de S-viniltioalcanoles como monómeros. Son objetos de la invención, además, procedimientos para la preparación de polímeros que contienen alcoxilatos de S-viniltioalcanoles como monómeros. Otros objetos de la invención son los usos de dichos polímeros y mezclas que contienen dichos polímeros.

Otras formas de realización de la presente invención pueden desprenderse de las reivindicaciones dependientes, de la descripción y de los ejemplos. Se entiende que las características mencionadas anteriormente y las que aún van a explicarse en adelante del objeto de acuerdo con la invención pueden usarse no solo en la combinación indicada concretamente en cada caso, sino también en otras combinaciones sin abandonar el marco de la invención. Preferentes o muy preferentes son en particular también aquellas formas de realización de la presente invención en las que todas las características del objeto de acuerdo con la invención tienen los significados preferentes o muy preferentes.

El documento WO 93/06142 A1 se refiere a copolimerizados de éteres de hidroxialquilvinilo, productos de adición de óxidos de alquileo C2 o C4 de éteres de hidroxialquilvinilo y/o éteres de politetrahidrofuranvinilo y opcionalmente otros monómeros copolimerizables.

En el documento WO 94/04580 A1 se describen copolimerizados que se preparan mediante polimerización de monómeros que contienen grupos ácidos, solubles en agua y etilénicamente insaturados y monómeros que contienen una secuencia de polialcoxi. Los copolimerizados pueden contener monómeros adicionales.

El documento WO 02/066528 A2 describe macromonómeros alcoxilados de acrilato y metacrilato, que pueden usarse como aditivos en hormigón. Los copolímeros de los macromonómeros con otros monómeros tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico están mencionados asimismo en el documento WO 02/066528 A2.

En el documento WO 2005/000922 A1 se describe un medio de dispersión para composiciones de cemento, que contiene como monómeros, entre otros, sulfatos de alilalcohol alcoxilados y opcionalmente grupos de alilalcohol alcoxilados adicionales.

El documento WO 2005/005500 A1 se refiere a polimerizados solubles en agua o dispersables en agua que contienen derivados de dialilamina alcoxilados, ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, sus anhídridos o mezclas de los mismos, así como dado el caso uno o varios monómeros etilénicamente insaturados adicionales. Estos polimerizados se usan, entre otros, como aditivos en materiales de construcción minerales.

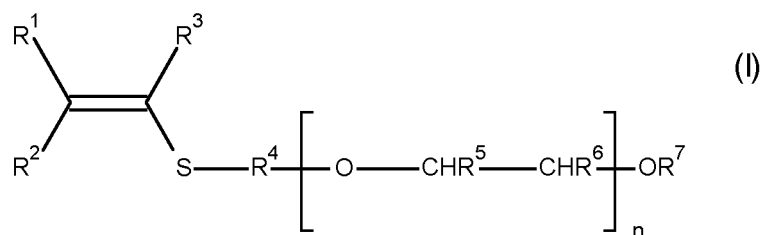
El documento WO 2009/040042 A1 describe éteres de policarboxilato, que son adecuados para el uso como plastificantes de hormigón o agentes de dispersión para pigmentos inorgánicos.

El documento DE 20 58 120 desvela polímeros catiónicos que comprenden sulfuro de 2-hidroxietilvinilo o derivados del mismo, que se preparan por medio de un procedimiento en dos pasos. En una primera etapa se polimeriza sulfuro de 2-hidroxietilvinilo, dado el caso junto con comonómeros tales como acrilatos. Los (co)polímeros obtenidos se hacen reaccionar en una segunda etapa con agentes de alquilación, alquilándose los átomos de S con la formación de grupos de sulfonio. Como agente de alquilación pueden usarse sulfatos de alquilo tales como sulfato de dimetilo, haluros de alquilo u óxidos de alquileo, teniendo que usarse durante el uso de óxidos de alquileo ácidos inorgánicos u orgánicos en cantidades equimolares.

En parte surgen problemas en el caso de los polímeros del estado de la técnica durante la preparación. Por ejemplo, los etoxilatos de alilalcohol en la polimerización o copolimerización no muestran una reactividad especialmente alta y conducen también a algunas reacciones secundarias. Los etoxilatos de isoprenol tampoco son muy reactivos y el proceso de preparación puede dar lugar a la formación de isopreno. Algunos de los alcoxilatos, por ejemplo etoxilatos de éter de hidroxibutilvinilo (etoxilatos de HBVE) son solo parcialmente estables a la hidrólisis, en particular en ambientes ácidos.

El objetivo de la presente invención fue proporcionar polímeros que no presentaran las desventajas mencionadas anteriormente. Un objetivo parcial de la invención fue desarrollar para una reacción de polimerización eficiente monómeros de alcoxilato reactivos. Como un objetivo parcial adicional de la presente invención deberían proporcionarse aquellos monómeros de alcoxilato que presentan como monómero así como polimerizados en el polímero una elevada estabilidad a la hidrólisis.

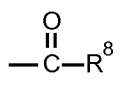
Este y otros objetivos, como puede verse a partir del contenido de divulgación de la presente invención, se solucionan mediante las distintas formas de realización de la invención, en particular mediante compuestos insaturados de fórmula general (I)



en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ independientemente entre sí, siendo iguales o distintos, representan H, CH_3 , preferentemente H,
 R^4 representa alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ lineal o ramificado, preferentemente alquileo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, de manera
 especialmente preferente alquileo $\text{C}_2\text{-C}_4$, en particular $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$,
 R^5, R^6 independientemente entre sí, siendo iguales o distintos, representan H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{15}$, arilo,
 alquilo $\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{20}$, alqueno $\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{20}$, formando R^5 y R^6 también conjuntamente un alquileo
 $\text{C}_3\text{-C}_6$, preferentemente pudiendo formar tetrametileno, preferentemente H, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, alquilo -
 $\text{C}_3\text{-C}_{11}$, alquilo $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$, fenilo, alquilo $\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{10}$, alqueno $\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{10}$,

de manera especialmente preferente H, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-O-2-etilhexilo}$, de manera en particular preferente H o $-\text{CH}_3$ y de manera muy especialmente preferente H, R^7 independientemente entre sí, siendo iguales o distintos, representan H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o



preferentemente H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, de manera especialmente preferente H,

R^8 alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$,
 preferentemente alquilo $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$, alqueno $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$,
 n asciende a un número entero de 2 a 200, en particular de 2 a 160,
 preferentemente de 5 a 140, de manera especialmente preferente de 10 a 80 y por ejemplo de 20 a 30.

Las expresiones de la forma $\text{C}_a\text{-C}_b$ denominan en el marco de esta invención compuestos químicos o sustituyentes con un determinado número de átomos de carbono. El número de átomos de carbono puede seleccionarse de todo el intervalo de a a b, incluidos a y b, a es al menos 1 y b es siempre mayor que a. Una especificación adicional de los compuestos químicos o los sustituyentes se efectúa mediante expresiones de la forma $\text{C}_a\text{-C}_b\text{-V}$. V representa en este caso una clase de compuesto químico o clase de sustituyente, por ejemplo compuestos de alquilo o sustituyentes de alquilo.

En detalle, los términos colectivos indicados para los distintos sustituyentes tienen el siguiente significado:

Alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$: restos hidrocarburo de cadena lineal o ramificados con hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ o alquilo $\text{C}_{11}\text{-C}_{22}$, preferentemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, por ejemplo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, o alquilo $\text{C}_4\text{-C}_6$, n-butilo, sec-butilo, *terc.*-butilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, o alquilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$, tal como heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo o decilo así como sus isómeros.

Alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$: restos hidrocarburo insaturados, de cadena lineal o ramificados con de 2 a 20 átomos de carbono y uno, dos o tres, preferentemente un doble enlace en una posición discrecional, por ejemplo alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ o alqueno $\text{C}_{11}\text{-C}_{20}$, preferentemente alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ tal como alqueno $\text{C}_2\text{-C}_4$, tal como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, o alqueno $\text{C}_5\text{-C}_6$, tal como 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo o 1-etil-2-

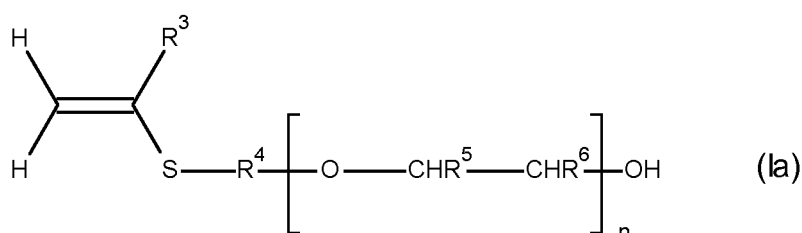
metil-2-propenilo, así como alqueniilo C₇-C₁₀, tal como los isómeros de heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo.

Alqueniilo C₁-C₃₀: restos hidrocarburo de cadena lineal o ramificados con de 1 a 30 átomos de carbono, por ejemplo alqueniilo C₁-C₁₀ o alqueniilo C₁₁-C₂₀, preferentemente alqueniilo C₁-C₁₀, en particular metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno.

- 5 Cicloalquilo C₃-C₁₅: grupos de hidrocarburos saturados, monocíclicos, con de 3 hasta 15 miembros de anillo de carbono, preferentemente cicloalquilo C₃-C₈ tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo así como un sistema cíclico saturado o insaturado tal como por ejemplo norbornilo o norbenilo.

10 Arolo: un sistema de anillo aromático de uno a tres núcleos que contiene de 6 a 14 miembros de anillo de carbono, por ejemplo fenilo, naftilo o antraceniilo, preferentemente un sistema de anillo aromático preferentemente de uno a dos núcleos, de manera especialmente preferente de un núcleo.

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de los compuestos insaturados (I) se trata de los de fórmula general (Ia).

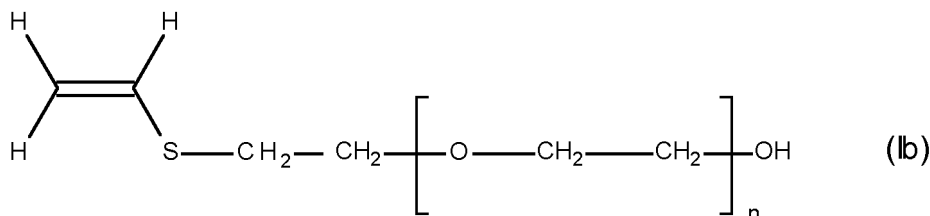


- 15 En la fórmula (Ia) R³ representa H o metilo, preferentemente H, R⁴ representa un grupo alqueniilo C₂-C₁₀ lineal o ramificado, preferentemente un grupo C₂-C₁₀ lineal, en particular un grupo alqueniilo C₂-C₄ lineal o ramificado, preferentemente lineal. Los ejemplos comprenden grupos 1,2-etileno, 1,3-propileno y 1,4-butileno, y de manera especialmente preferente se trata en el caso de R⁴ de un grupo 1,2-etileno -CH₂CH₂-.

- 20 En el grupo [-O-CHR⁵-CHR⁶]_n, en la fórmula (Ia) se trata de un grupo polialcoxi que comprende n grupos alcoxi -O-CHR⁵-CHR⁶-, pudiendo ser los grupos alcoxi en cada caso iguales o distintos. En el caso de R⁵ y R⁶ se trata independientemente entre sí de H, metilo o etilo, preferentemente H o metilo y muy especialmente H, con la condición de que la suma de los átomos de carbono en los restos R⁵ y R⁶ por grupo alcoxi asciende en cada caso a de 0 a 2. Dicho en otras palabras, el grupo polialcoxi comprende, por tanto, grupos seleccionados de los grupos de grupos etoxi, propoxi y butoxi. Siempre y cuando estén presentes distintos grupos alcoxi, estos pueden estar dispuestos en un orden discrecional, por ejemplo estáticamente, alternados o en bloques. En una forma de
- 25 realización preferente, en el caso de al menos 50 % en moles, preferente en el caso de al menos 80 % de los grupos alcoxi se trata de grupos etoxi. De manera especialmente preferente se trata exclusivamente de grupos etoxi, es decir, R⁵ y R⁶ son H.

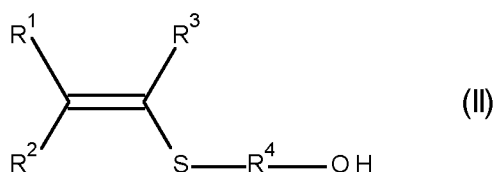
En la fórmula (Ia), n representa un número de 2 a 200, preferentemente de 5 a 160, de manera especialmente preferente de 10 a 140, de manera muy especialmente preferente de 20 a 140 y por ejemplo de 20 a 30.

- 30 En otra forma de realización preferente de la invención, en el caso de los compuestos insaturados (I) se trata de aquellos de fórmula general (Ib)



representando n un número de 2 a 200, preferentemente de 5 a 160, de manera especialmente preferente de 10 a 140, de manera muy especialmente preferente de 20 a 140 y por ejemplo de 20 a 30.

- 35 La preparación de los compuestos (I), en particular de los compuestos de fórmula (Ia) puede efectuarse en particular mediante la alcoxilación de compuestos insaturados de fórmula general (II).



Para ello se hace reaccionar el compuesto (II) con la cantidad deseada de óxidos de alquileo u óxidos de éter de alquileo, en particular óxidos de alquileo C₂ a C₄, de manera especialmente preferente óxido de etileno.

La ejecución de una alcoxilación es conocida en principio para el experto en la materia. En este caso, se recomienda regularmente evitar ácidos como catalizador para la alcoxilación. En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de la alcoxilación se trata de una alcoxilación catalizada por base. Para ello, el compuesto (II) usado como material de partida puede mezclarse en un reactor de presión con catalizadores básicos, en particular hidróxidos de álcali, preferentemente hidróxido de potasio o con alcoholatos de álcali tal como por ejemplo metilato de potasio.

No obstante, la alcoxilación puede realizarse también mediante otros métodos. Por ejemplo, pueden usarse arcillas de hidróxido doble, como se describen en el documento DE 4325237 A1, o pueden usarse catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores DMC). Los catalizadores DMC adecuados están divulgados, por ejemplo, en el documento DE 10243361 A1, en particular en los párrafos [0029] a [0041] así como la literatura citada ahí. Por ejemplo, pueden usarse catalizadores del tipo Zn-Co. Para la ejecución de la reacción puede mezclarse el alcohol (R¹)(R²)-CH-CH₂-OH con el catalizador, deshidratar la mezcla como se describió anteriormente y hacerla reaccionar con los óxidos de alquileo como se describió anteriormente. Habitualmente no se usan más de 1000 ppm de catalizador por lo que respecta a la mezcla y el catalizador puede permanecer en el producto debido a esta baja cantidad. La cantidad de catalizador puede ser por regla general menor que 1.000 ppm, por ejemplo 250 ppm o menor.

Otro objeto de la presente invención son mezclas, que contienen compuestos de fórmula general (I), preferentemente de fórmula general (Ia), de manera especialmente preferente de fórmula general (Ib). La cantidad de compuestos de fórmula general (I) en tales mezclas puede variar, en función del fin de uso de las mezclas, en un amplio intervalo. La cantidad de compuestos de fórmula general (I) en tales mezclas asciende por regla general a del 1 al 99 %, preferentemente a del 10 al 95 % en peso, referido a la cantidad total de la mezcla.

En el caso de mezclas de este tipo puede tratarse por ejemplo de mezclas de distintos compuestos de fórmula general (I), preferentemente de fórmula general (Ia), de manera especialmente preferente de fórmula general (Ib) entre sí. Además, puede tratarse por ejemplo de mezclas con disolvente, otros monómeros y/u aditivos adicionales tales como por ejemplo estabilizadores para impedir la polimerización, tensioactivos y/u otras sustancias de adición y aditivos.

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de dichas mezclas se trata de soluciones acuosas de los compuestos de fórmula general (I). Una ventaja de tales soluciones acuosas de los compuestos de fórmula general (I) es una fácil manejabilidad, en particular en la dosificación.

Otro objeto de la presente invención son polímeros, que contienen compuestos de fórmula general (I), preferentemente los de fórmula (Ia), de manera especialmente preferente los de fórmula general (Ib) como monómeros. Puede tratarse de homopolímeros de los compuestos (I) o copolímeros que comprenden compuestos (I).

En una forma de realización preferente de la invención, los polímeros de acuerdo con la invención comprenden al menos un monómero adicional distinto de los compuestos de fórmula general (I) (monómero adicional). Evidentemente pueden estar contenidos en el polímero también varios monómeros distintos de los compuestos de fórmula general (I).

De manera especialmente preferente, en el caso del al menos un monómero adicional se trata de un monómero monoetilénicamente insaturado.

Son monómeros adicionales adecuados alquenos C₂-C₂₄, por ejemplo eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, diisobuteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-octadeceno.

Son monómeros adicionales adecuados también dienos C₄-C₁₀ conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno o cloropreno.

En el caso de monómeros adicionales, en particular monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados puede tratarse en particular de monómeros que comprenden grupos ácidos, pudiendo estar neutralizados los grupos ácidos también total o parcialmente. En este caso puede tratarse en particular de sales metálicas alcalinas, sales metálicas alcalinotérricas, sales de amonio o sales de iones de amonio orgánicos. Preferentemente puede tratarse de monómeros que comprenden grupos ácidos seleccionados de los grupos de grupos de ácido carboxílico, ácido

sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosfónico.

Por ejemplo, los monómeros adicionales adecuados con grupos de ácido carboxílico comprenden ácidos mono- o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados C₃-C₁₂, sus anhídridos o sales tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico o ácido malónico de metileno y sus sales de amonio o alcalinas. Los ácidos pueden usarse total o parcialmente en forma neutralizada.

Los ejemplos de monómeros adicionales adecuados con grupos de ácido fosfórico o de ácido fosfónico comprenden ésteres de ácido (poli)fosfórico o ácido fosfónico monoetilénicamente insaturados y sus sales tales como ácido vinilfosfónico o ésteres de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o hidroxibutilo con ácido (poli)fosfórico y sus sales alcalinas y de amonio, éster monovinílico de ácido fosfórico, ácido alilfosfónico, éster monoalílico de ácido fosfórico, ácido 3-butenilfosfónico, (mono-3-butenil)éster de ácido fosfórico, mono-(4-vinil-oxibutil)éster de ácido fosfórico, mono-(-2-hidroxi-3-viniloxi-propil)éster de ácido fosfórico, mono-(1-fosfonoximetil-2-viniloxi-etil)-éster de ácido fosfórico, mono-(3-aliloxi-2-hidroxipropil)éster de ácido fosfórico, mono-2-(alilox-1-fosfonoximetil-etil)éster de ácido fosfórico, 2-hidroxi-4-viniloximetil-1,3,2-dioxafosfol, 2-hidroxi-4-aliloximetil-1,3,2-dioxafosfol. Pueden usarse también sales y/o ésteres, en particular monómeros que presentan ésteres de mono-, di- así como dado el caso trialkilo C₁-C₈ del ácido fosfórico y/o grupos de ácido fosfónico.

Ejemplos de monómeros adicionales adecuados con grupos de ácido sulfónico comprenden ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados y sus sales tal como ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidometildodecilsulfónico, ácido 2-(met)acriloxietanosulfónico, ácido 3-(met)acriloxipropanosulfónico, ácido alloxibencenosulfónico, ácido vinilbencenosulfónico, ácido viniltoluenosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y sus sales metálicas de amonio y alcalinas correspondientes.

Son monómeros adicionales adecuados también ésteres, amidas e imidas de ácidos mono- o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, en particular de los ácidos carboxílicos C₃-C₁₂ monoetilénicamente insaturados mencionados anteriormente, en particular C₁-C₄₀, preferentemente C₁-C₂₂, de manera especialmente preferente ésteres C₂-C₁₂, amidas o imidas. Los sustituyentes pueden portar a este respecto también heteroátomos adicionales. Los ácidos dicarboxílicos pueden estar presentes también en forma de sus semiésteres o semiamidas, por ejemplo como semiéster C₁ - C₄. Las amidas e imidas pueden estar presentes en forma N-mono- o dado el caso N,N-dialquilada.

En el caso de ésteres puede tratarse en particular de ésteres de ácido (met)acrílico, en particular ésteres de ácido (met)acrílico con grupos éster alifáticos o cicloalifáticos, en particular C₁-C₂₂, preferentemente grupos éster C₂-C₁₂. Los ejemplos de dichos compuestos comprenden (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de 1-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *terc.*-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de iso-decilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 4-*terc.*-butil-ciclohexilo, (met)acrilato de iso-bornilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-propilheptilo o (met)acrilato de citrónelol.

Los grupos éster pueden comprender también heteroátomos, en particular átomos O y/o N. Los ejemplos de ésteres de este tipo comprenden (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de etildiglicol, (met)acrilato de carbamato de hidroxipropilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-feniletilo, (met)acrilato de 3-fenilpropilo, (met)acrilato de ureido, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilato de hidroxietilpirrolidona, (met)acrilato de *terc.*-butilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo. Los ejemplos de ésteres preferentes de ácido (met)acrílico comprenden (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo así como (met)acrilato de hidroxibutilo.

En el caso de los componentes de alcohol en los ésteres (met)acrílicos puede tratarse también de alcoholes alcoxilados. Pueden mencionarse en este caso en particular alcoholes C₁-C₁₈ alcoxilados, que presentan de 2 a 80 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos. Los ejemplos de productos alcoxilados de este tipo comprenden (met)acrilato de metilpoliglicol o éster de ácido (met)acrílico de oxoalcohol C₁₃/C₁₅ reaccionado con 3, 5, 7, 10 o 30 moles de óxido de etileno o sus mezclas.

Otros ejemplos de ésteres, amidas o imidas comprenden ésteres monoetilícos de ácido maleico, ésteres dietílicos de ácido maleico, maleato de dimetilo, imidas maleicas N-sustituidas tales como imida maleica de N-metilo, N-fenilo y N-ciclohexilo, acrilamida, metacrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-metilol(-met)acrilamida, N-hidroxietil(met)acrilamida, N-*terc.*-butil(met)acrilamida, N-*terc.*-octil(met)acrilamida, N-(1-metilundecil)(met)acrilamida, ácido 10-acrilamidodecanoico, N-ciclohexil(met)acrilamida, diacetona acrilamida, dimetilaminoetil(met)acrilamida, dimetilaminopropil(met)acrilamida, N,N-dimetil-N-(met)acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)amonio-betaína, (met)acrilolil morfolina.

Los monómeros que pueden portar grupos amino o imino también están presentes protonados o en forma de sus sales cuaternizadas, por ejemplo mediante cuaternización con cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo. Los monómeros pueden estar presentes con propanosulfona reaccionada hasta dar las correspondientes

betaínas.

Asimismo, los monómeros adicionales adecuados son monómeros que contienen grupos N-vinílicos, por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, derivados cuaternizados de N-vinilimidazol, por ejemplo 1-vinil-3-metil-imidazolío cloruro o metosulfato, N-vinil-1,2,4-triazol, N-vinilcarbazol, N-vinilformamida, 2-metil-1-vinilimidazolina.

Los monómeros adicionales adecuados son ésteres C₁-C₂₄ de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos, por ejemplo formiato de vinilo, actatos de vinilo, propionatos de vinilo, butiratos de vinil-n, lauratos de vinilo, estearatos de vinilo, o ésteres de vinilo de ácidos cocidos, por ejemplo de ácido 2,2-dimetilpropanoico, ácido de 2,2-dimetilbutanoico, ácido de 2,2-dimetilpentanoico, 2-etil-2-metilbutanoico, ácido neononanoico, ácido neodecanoico.

Además, son adecuados éteres de vinilo o alilo tales como éteres de metilvinilo, éteres de etilvinilo, éteres de propilvinilo, éteres de iso-butilvinilo, éteres de *terc.*-butilvinilo, éteres de 2-etilhexilvinilo, éteres de vinilciclohexilo, éteres de vinil-4-hidroxibutilo, éteres de decilvinilo, éteres de dodecilvinilo, éteres de octadecilvinilo, éteres de hidroxibutilvinilo, éteres de 2-(dietilamino)etilvinilo, éteres de 2-(di-n-butil-amino)etilvinilo o éteres de metildiglicolvinilo o los correspondientes compuestos de alilo.

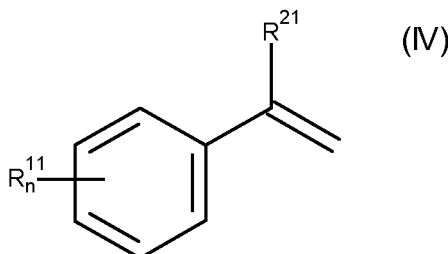
Además, son adecuados alcoholes insaturados tales como 3-buten-1-ol, 2-buten-1-ol, alcohol de alilo, isoprenol, prenol, alcohol de metalilo.

Además, son adecuados éteres alcoxilados de vinilo, alilo, metalilo o isoprenilo con 1-150 mol de unidades de OE o mezclas de unidades de OE y PO.

Son monómeros adicionales adecuados, asimismo, compuestos de N-alilo, por ejemplo dialilamina, cloruros de N,N-dimetil-N,N-dialilamonio.

Son monómeros adicionales adecuados también nitrilos α,β -monoetilénicamente insaturados con de 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo acrilnitrilo, metacrilnitrilo, fumanitrilo, maleonitrilo.

Son monómeros adicionales adecuados, además, monómeros vinilaromáticos tales como estireno, viniltolueno o metilestireno. Otros derivados de estireno cumplen la fórmula general IV



en la que R¹¹ y R²¹ representan hidrógeno o alquilo C₁-C₈ y n es igual a 0, 1, 2 o 3. El anillo aromático puede portar además hereoátomos, por ejemplo 2- y 4-vinilpiridina.

Son monómeros adicionales adecuados además alquenos halogenados, por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, trifluoretileno, tetrafluoretileno, así como acroleína, metacroleína.

En el caso de los monómeros adicionales puede tratarse también de monómeros que actúan de manera reticulante. Los ejemplos para monómeros adicionales reticulantes adecuados comprenden moléculas con varios grupos etilénicamente insaturados, por ejemplo di(met)acrilatos tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de butandiol-1,4 o di(met)acrilato de hexandiol o poli(met)acrilatos tales como tri(met)acrilato trimetilolpropanoico, tri(met)acrilato de pentaeritritol también di(met)acrilatos de oligo- o polialquilenglicoles tales como di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilen- o - propilen-glicol. Otros ejemplos comprenden divinilbenceno, urea de divinilenoleno, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de isoprenilo, (met)acrilato de prenilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, (met)acrilato de ciclopentadienilo o éter de butandioldivinilo. Son adecuados asimismo éteres de di- y oligo-alilo de compuestos polihidroxílicos, por ejemplo éter de etilenglicoldivinilo, éter de butandioldivinilo, éter de 1,4-ciclohexandimetanoldivinilo, éter de dietilenglicoldivinilo, éter de trietilenglicoldivinilo, éter de pentaeritritri- o tetraalilo. Son adecuados asimismo oligo-alilaminas, por ejemplo trialilamina o cloruro de tetraalilamonio. Son adecuados asimismo ésteres de di- y oligo-alilo de ácido polihidroxílico, por ejemplo ftalato de dialilo, maleato de dialilo, trimelitato de trialilo, éster de divinilo de ácidos dicarboxílicos tales como el ácido succínico y el ácido adípico. Son adecuados asimismo di-, tri- u oligo(met)acrilamida, por ejemplo N,N'-metilenbis(met)acrilamida. El contenido de monómeros reticulantes asciende por regla general a de 0 a 20 % en moles, referido al número total de todos los monómeros, preferentemente de 0 a 10 % en moles y de manera en particular preferente de 0 a 5 % en moles, y de manera muy especialmente preferente los polímeros de acuerdo con la invención no contienen monómeros reticulantes.

- Los ejemplos de monómeros adicionales, monoetilénicamente insaturados, preferentes comprenden estireno, butadieno, (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, maleato de dibutilo, acrilato de metil-alfa-ciano, acrilnitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, (anhídrido de) ácido maleico, ácido itacónico, ácido vinilfosfónico, N-vinilpirrolidona, cloruro de N,N-dimetil-N,N-dialilamonio, acrilamida, vinilimidazol, , acetato de vinilo, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico, en particular son preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato de metilo, (anhídrido de) ácido maleico, alcoxilato de (iso)prenilo, alcoxilato de (met)alilo o alcoxilato de éter de hidroxibutilvinilo. Son muy especialmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato, (anhídrido de) ácido maleico, alcoxilato de (iso)prenilo, alcoxilato de (met)alilo o alcoxilato de éter de hidroxibutilvinilo.
- 5 En otra forma de realización preferente de los polímeros de acuerdo con la invención está contenido en el polímero ácido acrílico como al menos un monómero adicional distinto de los compuestos de fórmula general (I). De manera especialmente preferente, no están contenidos en este caso monómeros adicionales aparte de compuestos insaturados de fórmula general (I) y ácido acrílico.
- 10 En otra forma de realización preferente de los polímeros de acuerdo con la invención está contenido en el polímero ácido metacrílico como al menos un monómero adicional distinto de los compuestos de fórmula general (I). De manera especialmente preferente, no están contenidos en este caso monómeros adicionales aparte de compuestos insaturados de fórmula general (I) y ácido metacrílico. Los compuestos de acuerdo con la invención de fórmula general (I) pueden co-polimerizarse en comparación con los correspondientes compuestos de éter de vinilo fácilmente con ácido (met)acrílico y derivados del mismo.
- 15 En otra forma de realización preferente de los polímeros de acuerdo con la invención está contenido en el polímero (anhídrido de) ácido maleico como al menos un monómero adicional distinto de los compuestos de fórmula general (I). De manera especialmente preferente, no están contenidos en este caso monómeros adicionales aparte de compuestos insaturados de fórmula general (I) y (anhídrido de) ácido maleico.
- 20 Los polímeros de acuerdo con la invención, incluso cuando se preparan solo a partir de determinados compuestos de fórmula general (I) como monómeros y/o monómeros adicionales distintos de los compuestos de fórmula general (I), aunque pueden contener debido a su modo de preparación evidentemente cantidades bajas de iniciadores o reguladores.
- 25 En otras formas de realización preferentes de los polímeros de acuerdo con la invención no están contenidos monómeros adicionales aparte de compuestos insaturados de fórmula general (I), ácido acrílico y ácido metacrílico o ácido acrílico y (anhídrido de) ácido maleico o ácido metacrílico y (anhídrido de) ácido maleico.
- 30 En otra forma de realización preferente de los polímeros de acuerdo con la invención no están contenidos monómeros adicionales aparte de compuestos insaturados de fórmula general (I), ácido acrílico, ácido metacrílico y (anhídrido de) ácido maleico.
- La composición de los polímeros de acuerdo con la invención puede variar, en función del respectivo fin de uso, en un amplio intervalo. El experto en la materia realiza una selección adecuada.
- 35 Por regla general, los polímeros de acuerdo con la invención comprenden del 1 al 99,9 % en peso de compuestos insaturados de fórmula general (I), en particular del 5 al 99,9 % en peso, preferentemente del 10 al 99,9 % en peso, de manera en particular preferente del 30 al 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 al 99 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 55 al 96 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total de monómeros en el polímero.
- 40 En una forma de realización preferente de la invención, los polímeros de acuerdo con la invención comprenden del 1 al 99,9 % en peso de compuestos insaturados de fórmula general (I), preferentemente compuestos (Ia), de manera especialmente preferente compuestos (Ib) así como del 99 al 0,1 % en peso de monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados, preferentemente del 10 al 99,9 % en peso de compuestos (I) así como del 90 al 0,1 % en peso de monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados, de manera especialmente preferente del 30 al 99,9 % en peso de compuestos (I) así como del 70 al 0,1 % en peso de monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados, en cada caso referido a la cantidad total de monómeros contenida, con la condición de que la cantidad total de compuestos de fórmula (I) así como monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados asciende a al menos el 80 % en peso, preferentemente a al menos el 90 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 95 % en peso. De manera especialmente preferente, no están contenidos otros monómeros aparte de compuestos de fórmula (I) así como monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados.
- 50 En otra forma de realización preferente, los polímeros de acuerdo con la invención comprenden del 1 al 99,9 % en peso, preferentemente a del 10 al 99,9 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 99,9 % en peso de compuestos insaturados de fórmula general (I), preferentemente compuestos (Ia), de manera especialmente preferente compuestos (Ib) y en total del 99 al 0,1 % en peso, preferentemente a del 90 al 0,1 % en peso, de manera especialmente preferente del 70 al 0,1 % en peso de monómeros adicionales, estando referidas las cantidades mencionadas, en cada caso, a la cantidad total de monómeros en el polímero, y tratándose en el caso de los monómeros adicionales de al menos uno seleccionado del grupo de
- 55

(1) monómeros monoetilénicamente insaturados que comprenden grupos de ácido carboxílico o sus anhídridos o sales, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o anhídrido de ácido maleico,

(2) monómeros monoetilénicamente insaturados que comprenden ácido fosfórico o fosfónico o sus sales, tales como por ejemplo ésteres de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o hidroxibutilo con ácido (poli)fosfórico,

5 (3) monómeros monoetilénicamente insaturados que comprenden grupos de ácido sulfónico o sus sales, tales como por ejemplo ácido vinilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,

(4) ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico, tales como por ejemplo acrilato de hidroxietilo o acilato de hidroxipropilo,

10 (5) monómeros monoetilénicamente insaturados que comprenden grupos polialcoxi, tales como por ejemplo alcoxilato de (iso)prenilo, alcoxilato de (met)alilo, alcoxilato de éter de hidroxibutivinilo o alcoxilato de ácido (met)acrílico.

En otra forma de realización preferente, el polímero de acuerdo con la invención comprende aparte de al menos un compuesto (I), preferentemente (Ia), de manera especialmente preferente (Ib) al menos dos monómeros adicionales distintos, en particular al menos dos monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados distintos.

15 Preferentemente, en el caso de los monómeros adicionales se trata de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que comprende grupos ácidos, preferentemente un monómero seleccionado de los grupos descritos anteriormente (1), (2) y 3) así como un monómero monoetilénicamente insaturado que comprende grupos OH y/o grupos polialcoxi, preferentemente un monómero seleccionado de los grupos descritos anteriormente (4) y (5). En esta forma de realización preferente, la cantidad de los compuestos (I), preferentemente compuestos (Ia), de manera
20 especialmente preferente compuestos (Ib) asciende por regla general a del 1 al 99,9 % en peso, preferentemente a del 10 al 99,9 % en peso, de manera especialmente preferente a del 30 al 99,9 % en peso y la cantidad de los dos monómeros adicionales juntos a del 99 al 0,1 % en peso, preferentemente a del 90 al 0,1 % en peso, de manera especialmente preferente a del 70 al 0,1 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero.

25 En una forma de realización preferente de la invención, el polímero de acuerdo con la invención comprende del 70 al 99 % en peso, preferentemente del 80 al 98 % en peso de al menos un compuesto (Ib) así como del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 2 al 20 % en peso de ácido (met)acrílico.

Los polímeros de acuerdo con la invención presentan, en función de la composición, distribuciones de masas molares que pueden variar en un amplio intervalo. El experto en la materia selecciona, en función del fin de
30 aplicación deseado del polímero, una masa molar adecuada. La masa molar promedio M_n puede ascender por ejemplo a de 1000 g/mol a 1000000 g/mol.

En particular, los polímeros de acuerdo con la invención presentan una distribución de masa molar (distribución de peso molecular) con un promedio M_n de 1000 a 200000 g/mol, preferentemente de 2000 a 180000 g/mol, de manera especialmente preferente de 3000 a 150000 g/mol, en particular de 5000 a 100000 g/mol y por ejemplo de 10000
35 g/mol a 50000 g/mol.

Otro objeto de la invención son procedimientos para la producción de polímeros. La producción puede efectuarse en particular mediante polimerización radical de compuestos insaturados de fórmula general (I), preferentemente (Ia), de manera especialmente preferente (Ib) así como opcionalmente monómeros adicionales. Para el experto en la materia son conocidos en principio procedimientos para la polimerización radical de monómeros.

40 La polimerización radical puede efectuarse en masa o preferentemente en solución. Cuando se polimeriza en solución, la elección del disolvente depende del tipo de compuestos insaturados (I) así como opcionalmente de monómeros adicionales, en particular según la hidrofilia de los monómeros. La polimerización puede efectuarse en particular en disolventes polares, preferentemente en solución acuosa. Preferentemente pueden usarse soluciones acuosas en las que el disolvente o mezcla de disolvente usados comprende al menos 50 % en peso de agua. Aparte
45 pueden estar presentes otros disolventes mezclables con agua, por ejemplo alcoholes. Preferentemente, un disolvente acuoso comprende al menos el 70 % en peso de agua, de manera especialmente preferente el 90 % en peso de agua. Por ejemplo puede trabajarse exclusivamente en agua.

Para el comienzo de la polimerización de usan en principio de manera conocida iniciadores para la polimerización radical, en este caso puede tratarse en particular de iniciadores de polimerización térmicos, por ejemplo peróxidos o
50 iniciadores azoicos. La temperatura de polimerización se selecciona por el experto en la materia en función del resultado deseado. Ha dado buenos resultados una temperatura de 50 °C a 100 °C, en particular en la polimerización en solución acuosa. La polimerización radical puede realizarse, no obstante, también mediante otras técnicas; puede tratarse por ejemplo de una fotopolimerización con el uso de fotoiniciadores.

55 El valor de pH en el transcurso de la polimerización en solución acuosa puede seleccionarse por el experto en la materia en función del resultado deseado. Los compuestos de acuerdo con la invención (I) son estables a la hidrólisis también en el intervalo ácido. Esto lo distingue de los compuestos de éter de vinilo análogos conocidos en

el estado de la técnica $H_2C=CH-O-R-(AO)_x$, que tienden a la hidrólisis en el intervalo ácido, en particular con valores de pH por debajo de 3. Esto reduce sus posibilidades de uso significativamente. De manera especialmente ventajosa, los compuestos de acuerdo con la invención (I), opcionalmente junto con monómeros adicionales, se polimerizan radicalmente en solución acuosa en el intervalo de pH ácido, en particular en caso de pH de 1 a 6, preferentemente de 1 a 5 y en particular pH de 1 a 3.

La polimerización radical puede llevarse a cabo por ejemplo en el procedimiento discontinuo, semidiscontinuo o mediante un procedimiento continuo. Un procedimiento continuo adecuado está descrito por ejemplo en el documento WO 2009/100956 A2.

En la polimerización radical de compuestos insaturados (I), preferentemente compuestos (Ia), de manera especialmente preferente compuestos (Ib) con monómeros adicionales, en particular con monómeros adicionales que comprenden grupos ácidos tales como por ejemplo ácido acrílico en solución acuosa pueden usarse distintas técnicas.

En una forma de realización de la invención, se dispone una mezcla de los monómeros, como tal o en solución en un recipiente de reacción y comienza después la polimerización, por ejemplo mediante la reacción de un iniciador de polimerización térmico y aumento de la temperatura.

En otra forma de realización de la invención se dispone una solución de los compuestos insaturados (I), así como opcionalmente una parte de los monómeros adicionales y una parte de un iniciador de polimerización térmico en el recipiente de reacción. En el caso de esta forma de realización no deberían disponerse más del 25 % en peso de los monómeros adicionales. La cantidad restante de monómeros adicionales así como la cantidad restante del iniciador se añaden tras el comienzo de la polimerización, en particular tras el calentamiento hasta temperatura de polimerización. Preferentemente se dosifican en este caso una solución de monómeros adicionales y una solución del iniciador continuamente en el recipiente de reacción.

En una forma de realización preferente de la invención se dosifican los compuestos insaturados (I) así como los monómeros adicionales gradualmente en el reactor de polimerización, que contiene al menos una cantidad determinada de disolventes, en particular un disolvente acuoso. En el caso de esta forma de realización, solo una parte de los compuestos insaturados (I), de los monómeros adicionales así como del iniciador se disponen en el recipiente de reacción, no debiendo exceder la cantidad de los monómeros dispuestos el 25 % en peso de la cantidad total, preferentemente el 10 % en peso de la cantidad total prevista de los monómeros, debiendo seleccionarse además la relación molar de los monómeros dispuestos de manera correspondiente con la relación prevista en el polímero. La diferencia debería ascender por regla general a no más del +/- 20 %, preferentemente no más del +/- 10 % de la relación prevista. De manera especialmente preferente, la relación de monómeros dispuestos se corresponde con la relación monomérica deseada.

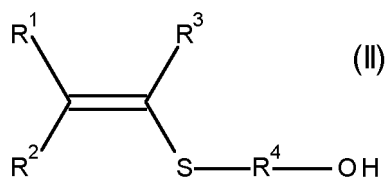
La polimerización de las proporciones dispuestas de los monómeros se inicia en primer lugar. Esto puede efectuarse calentando la preparación hasta la temperatura de polimerización deseada. Como alternativa, puede añadirse un iniciador, que comienza la polimerización ya a temperatura ambiente, por ejemplo un iniciador redox. La polimerización comienza cuando el iniciador se añade a los monómeros. Tras el comienzo se dosifican por adición los compuestos insaturados (I) y los monómeros adicionales, preferentemente como soluciones. Los monómeros pueden dosificarse por adición en este caso por separado, o puede dosificarse por adición también una mezcla de compuestos insaturados (I) así como monómeros adicionales, preferentemente una solución de compuestos insaturados (I) así como monómeros adicionales en un disolvente adecuado. En el último caso, la relación de los compuestos insaturados (I) con respecto a los monómeros adicionales se determina de manera intrínseca, mientras que en el primer caso la relación durante la polimerización puede variar también. El iniciador se dosifica asimismo como solución en un disolvente adecuado.

La velocidad de dosificación durante la adición de los compuestos insaturados (I) así como los monómeros adicionales debería seleccionarse en este caso de tal modo que se evite un exceso demasiado grande de compuestos insaturados (I) no polimerizados o de monómeros adicionales no polimerizados en el recipiente de reacción. En particular debería evitarse un exceso de compuestos insaturados (I) no polimerizados. La relación molar de compuestos insaturados (I) / monómeros adicionales debe denominarse en adelante x. Las velocidades de dosificación de los monómeros deberían seleccionarse preferentemente de tal modo que la relación molar de los monómeros que entren en el reactor no sea de más del +/- 20 %, preferentemente no más del +/- 10 % de la relación prevista, teniendo que corresponderse evidentemente la cantidad total de los monómeros con el valor deseado.

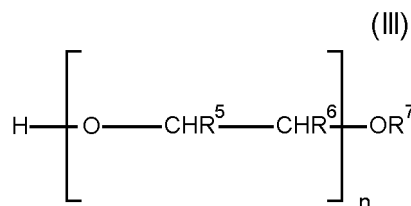
La forma de realización descrita de la polimerización conduce a copolímeros con propiedades desde el punto de vista de la técnica de aplicación especialmente buenas. Las ventajas son especialmente significativas en el caso de la copolimerización de compuestos insaturados (I) con monómeros adicionales que presentan grupos ácidos adicionales en solución acuosa, tales como por ejemplo ácido acrílico. Esto se representa en más detalle en la parte del ejemplo. Sin querer establecer con ello una determinada teoría, el efecto parece deberse al hecho de que, en la forma de realización preferente, los monómeros se instalan de forma especialmente uniforme.

Otro objeto de la invención son procedimientos para la preparación de polímeros, en la que

a. una polimerización radical de monómeros que contienen compuestos insaturados de fórmula general (II) y



b. una reacción análoga polimérica de un polímero originado en la etapa a. con compuestos de fórmula general (III),



teniendo los símbolos e índices los significados indicados anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es el uso de polímeros de acuerdo con la invención como aditivos de cemento, ayuda de molienda en la producción de cemento, sustancias aditivas para aglutinantes hidráulicos, plastificantes de hormigón, ablandantes reactivos para la producción de plásticos (tales como alcohol polivinílico, polivinilbutiraldehído), caucho o látex (tal como caucho de estireno/butadieno - SBR, caucho de nitrilo/butadieno - NBR), espesantes asociativos, antioxidantes, o para la preparación de polietersiloxanos.

Otro objeto de la presente invención son mezclas que contienen polímeros de acuerdo con la invención.

Preferentemente se usan los polímeros de acuerdo con la invención como plastificantes de hormigón, preferentemente en mezclas que sirven para la licuefacción de hormigón. Dichas mezclas contienen por regla general un disolvente del tipo éter de policarboxilato, opcionalmente en combinación con un plastificante de hormigón del tipo sulfonato de lignina y/o cocondensado de formaldehído de ácido beta-naftalinsulfónico, agentes de aireación, agentes de formación de poros de aire, acelerantes o retardantes así como agua.

Para la aplicación como plastificante de hormigón son adecuados en particular copolímeros que comprenden compuestos insaturados (I) así como al menos un monómero adicional, en particular al menos un monómero adicional monoetilénicamente insaturado. En el caso de los compuestos insaturados (I) para esta aplicación se trata preferentemente de compuestos (Ia), de manera especialmente preferente de compuestos (Ib), ascendiendo n en la fórmula (Ib) preferentemente a de 20 a 140, en particular a de 20 a 60 y de manera especialmente preferente a de 20 a 30. Los ejemplos de monómeros adicionales especialmente adecuados para la aplicación como plastificantes de hormigón comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, fosfato de (met)acrilato de hidroxietilo, fosfato de (met)acrilato de hidroxipropilo.

Los copolímeros adecuados para la aplicación como plastificantes de hormigón comprenden por regla general del 55 al 99,9 % en peso de compuestos insaturados (I) así como del 0,1 al 45 % en peso de monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados, ascendiendo la cantidad total de compuestos insaturados (I) así como monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados, en particular de los mencionados anteriormente, a al menos el 90 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 95 % en peso. De manera especialmente preferente, no están contenidos otros monómeros aparte de compuestos de fórmula (I) así como monómeros adicionales monoetilénicamente insaturados. El peso molecular promedio M_n asciende para esta aplicación preferentemente a 1000 g/mol a 100000 g/mol, en particular de 5000 g/mol a 100000 g/mol y por ejemplo de 10000 g/mol a 40000 g/mol.

Otras mezclas preferentes son las mezclas de los polímeros de acuerdo con la invención con otros polímeros, preferentemente elastómeros. Son ejemplos de dichos polímeros caucho, alcohol polivinílico, polivinilbutiral, cloruro de polivinilo, polivinilbutiraldehído.

Preferentemente contiene, cuando como polímeros se seleccionan cauchos, dicho caucho tipos de caucho seleccionados del grupo compuesto por caucho SBR, por ejemplo caucho S-SBR o caucho E-SBR, caucho BR, caucho EPM, caucho EPDM, caucho SB, caucho IIR, caucho NBR y caucho CR, preferentemente caucho SBR, caucho NBR.

La presente invención proporciona monómeros de alcoxilato reactivos y estables a la hidrólisis que pueden hacerse reaccionar de manera eficiente hasta dar polímeros estables a la hidrólisis.

La invención se explica en más detalle mediante los ejemplos sin que los ejemplos limiten el objeto de la invención.

Ejemplos:VME: vinilmercaptoetanol $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ HBVE: éter de hidroxibutivinilo $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Métodos de medición:

5 **Número de OH:**

El número de OH (OHZ) es una medida para los grupos de alcohol contenidos en una muestra. La determinación se efectúa esterificándose los grupos de alcohol con un excedente de anhídrido de ácido acético. Después de la hidrólisis del anhídrido de ácido acético no reaccionado, el resto del ácido acético libre se valora con KOH. El objetivo del número de OH se efectúa en unidades de mg KOH/g de muestra. El número de OH se corresponde, por tanto, con la cantidad de KOH en "mg", que es equivalente a la cantidad de ácido acético ligada en la acetilación de 1 g de sustancia.

Contenido de PEG:

Como contenido de polietilenglicol se aplica la proporción de PEG determinable por cromatografía de capa fina en tensioactivos no iónicos y aductos OE. Se indica en g por 100 gramos. El polietilenglicol se separa del oxetilato por cromatografía de capa fina con ayuda de una placa acabada de HPTLC en una mancha de sustancia y se cuantifica tras la derivatización con el reactivo de Dragendoff mediante medición de curvas de lugar de remisión. La evaluación se efectúa después de la calibración con un estándar PEG (PEG 1000).

Medición de GPC(para todos los ensayos excepto los ensayos 5a a 5 g así como ensayos comparativos 5a a 5c):20 **Columnas:**

las siguientes columnas de la empresa PSS Mainz se conectaron una detrás de otra:

- PSS Suprema Vorsäule
- PSS Suprema 30 Å, 10 µ 8×300 mm
- PSS Suprema 1000 Å, 10 µ 8×300 mm
- 25 • PSS Suprema 3000 Å, 10 µ 8×300 mm

y se temperaron hasta 35 °C.

Material de columna:

Red de copolímero de acrilato modificado.

Eluyente:

- 30 Tampón de fosfato pH 9,7,
 0,0239 mol/L de fosfato disódico de hidrógeno (dihidrato),
 pH 9,7 regulado con NaOH 2 mol/L,
 0,5 g/L de azida sódica.

Las muestras se diluyen con el eluyente.

35 **Aparatos/software:**

sistema Agilent 1100 con ChemStation, evaluación con PSS WinGPC Unity.

Condiciones:

Dilución de muestra:

- 40 1,5 ml de eluyente + 10 µl de acetona (estándar interno) + 20 µl de muestra (solución de hasta máximo al 50 %, menos en caso de una mayor concentración),
 inyección: 50 µl, con lavado de agujas,
 flujo: 0,8 ml/min,
 tiempo de transcurso: 60 min,
 detector: RID (Agilent G1362A), 35 °C.

45 **Calibración:**

estándar de calibración de PSS: polietilenglicol (PEG), óxido de polietileno (PEO) para masas molares elevadas.

Estándar interno para la compensación de diferencias de flujo: acetona.

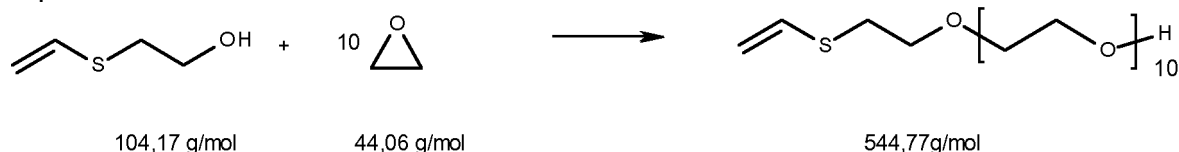
Los métodos GPC para los ensayos 5a a 5g así como los ensayos comparativos 5a a 5c (véase la tabla 4):

- 5 Combinaciones de columna: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; agente eluyente: solución acuosa al 80 % en volumen de HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) y 20 % en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 μl ; índice de flujo 0,5 ml/min). La calibración para la determinación de la masa molar media se efectuó con estándar de polietilenglicol lineal. Como medida para la reacción se normaliza el pico del polímero a una altura relativa de 1 y la altura del pico del macromonomero/oligómero que contiene PEG no reaccionado se usa como medida para el contenido residual de monómero.

Ejemplo 1: Preparación de alcoxilatos de S-viniltioalcanoles

10 Ejemplo 1a:

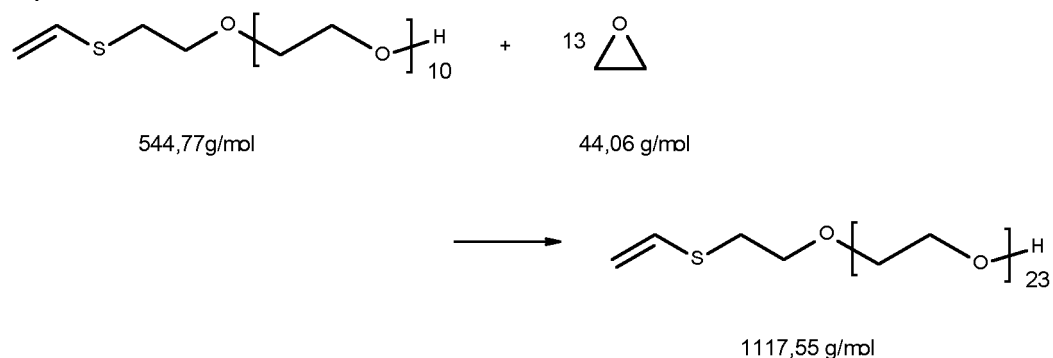
Esquema de reacción:



- 15 104 g (1,00 mol) de vinilmercaptoetanol y 2,18 g (19,4 mmol KOH) de una solución acuosa de hidróxido de potasio (al 50 % en peso) se dispusieron a 70 °C en un autoclave de 2 L y se deshidrataron a <20 mbar en un periodo de tiempo de 2 h. El autoclave se inundó a continuación con nitrógeno y la temperatura se aumentó hasta 130 °C. Se añadieron 440 g (10,0 mol) de óxido de etileno en un periodo de tiempo de 4 h. La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 10 h a 130 °C y, tras enfriarse hasta 100 °C, se liberó en el vacío de componentes volátiles. Se obtuvieron 572 g de un líquido marrón. OHZ = 102,5 mg KOH/g (teoría 103,0 mg KOH/g)

20 Ejemplo 1b:

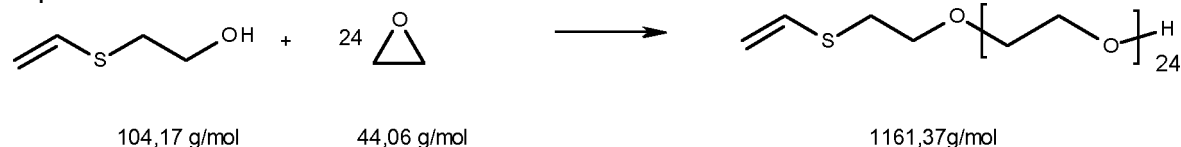
Esquema de reacción:



- 25 164 g (0,30 mol) de vinilmercaptoetanol*10OE (ejemplo 1a) y 686 mg (6,11 mmol KOH) de una solución acuosa de hidróxido de potasio (al 50 % en peso) se dispusieron a 100 °C en un autoclave de 2 L y se deshidrataron a <20 mbar en un periodo de tiempo de 2 h. El autoclave se inundó a continuación con nitrógeno y la temperatura se aumentó hasta 130 °C. Se añadieron 172 g (3,90 mol) de óxido de etileno en un periodo de tiempo de 1,5 h. La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 8 h a 130 °C y, tras enfriarse hasta 100 °C, se liberó en el vacío de componentes volátiles. Se obtuvieron 337 g de un sólido marrón. OHZ = 55,6 mg KOH/g (teoría 50,2 mg KOH/g); contenido de PEG = 10,5 % en peso

30 Ejemplo 1c:

Esquema de reacción:



52,1 g (0,50 mol) de vinilmercaptoetanol y 410 mg (1,87 mmol KOMe) de una solución metanólica de metilato de

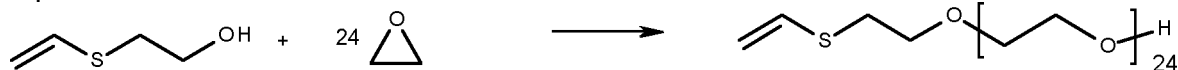
potasio (32 % en peso de metanol) se dispusieron a 65 °C en un autoclave de 2 L y el metanol se eliminó a <20 mbar en un periodo de tiempo de 2 h. El autoclave se inundó a continuación con nitrógeno y la temperatura se aumentó hasta 120 °C. Se añadieron 528 g (12,0 mol) de óxido de etileno en un periodo de tiempo de 4 h. La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 10 h a 120 °C y, tras enfriarse hasta 100 °C, se liberó en el vacío de componentes volátiles.

Se obtuvieron 606 g de un sólido marrón.

OHZ = 47,5 mg KOH/g (teoría 48,8 mg KOH/g), Contenido de PEG: < 1 % en peso

Ejemplo 1d:

Esquema de reacción:



104,17 g/mol

44,06 g/mol

1161,37g/mol

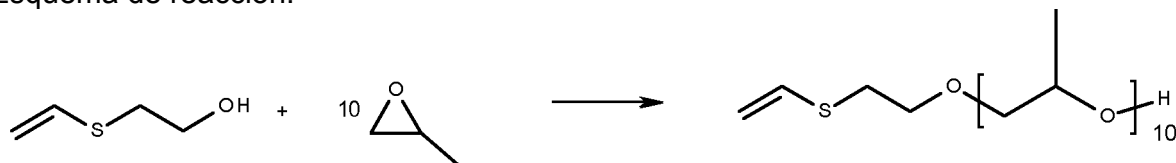
104 g (1,00 mol) vinilmercaptoetanol y 289 mg (al 90 %, 4,50 mmol KOH) Los copos de KOH se dispusieron en 416 g de tolueno a 60 °C en un autoclave de 2 L y se inundaron con nitrógeno. La temperatura se aumentó a continuación hasta 120 °C. Se añadieron 1057 g (24,0 mol) de óxido de etileno en un periodo de tiempo de 13 h. La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 10 h a 120 °C y, tras enfriarse hasta 105 °C, se liberó en el vacío de componentes volátiles.

Se obtuvieron 1181 g de un sólido marrón claro.

OHZ = 50,6 mg KOH/g (teoría 48,8 mg KOH/g), Contenido de PEG: < 1 % en peso

Ejemplo 1e:

Esquema de reacción:



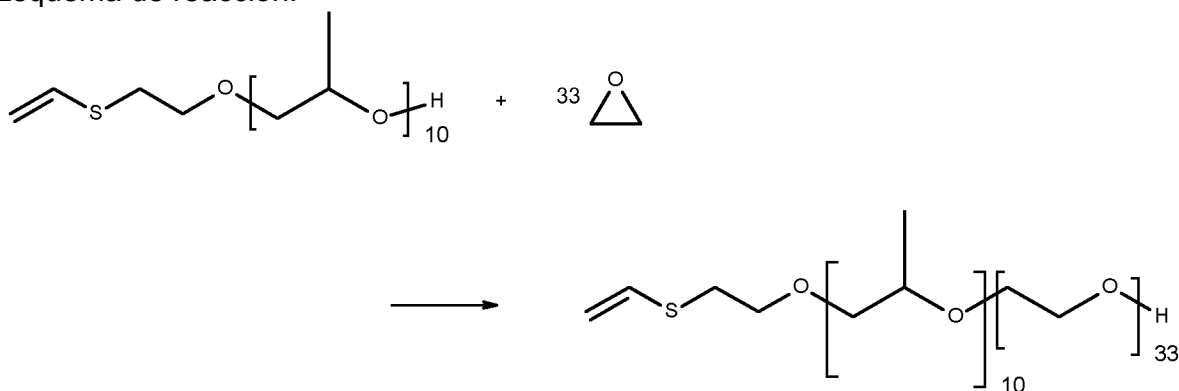
104 g (1,00 mol) de vinilmercaptoetanol y 641 mg (2,97 mmol KOMe) de una solución metanólica de metilato de potasio (32 % en peso de metanol) se dispusieron a 60 °C en un autoclave de 2 L y el metanol se eliminó a <20 mbar en un periodo de tiempo de 2 h. El autoclave se inundó a continuación con nitrógeno y la temperatura se aumentó hasta 130 °C. Se añadieron 581 g (10,0 mol) de óxido de propileno en un periodo de tiempo de 10 h. La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 10 h a 130 °C y, tras enfriarse hasta 100 °C, se liberó en el vacío de componentes volátiles.

Se obtuvieron 629 g de un sólido marrón oscuro.

OHZ = 88,0 mg KOH/g (teoría 81,9 mg KOH/g)

Ejemplo 1f:

Esquema de reacción:



188 g (275 mmol) de vinilmercaptoetanol*10 PO (ejemplo 1e) y 1,85 g (16,6 mmol KOH) de una solución acuosa de hidróxido de potasio (al 50 % en peso) se dispusieron a 100 °C en un autoclave de 2 L y se deshidrataron a <20 mbar en un periodo de tiempo de 2 h. El autoclave se inundó a continuación con nitrógeno y la temperatura se aumentó hasta 120 °C. Se añadieron 396 g (9,00 mol) de óxido de etileno en un periodo de tiempo de 6 h. La mezcla

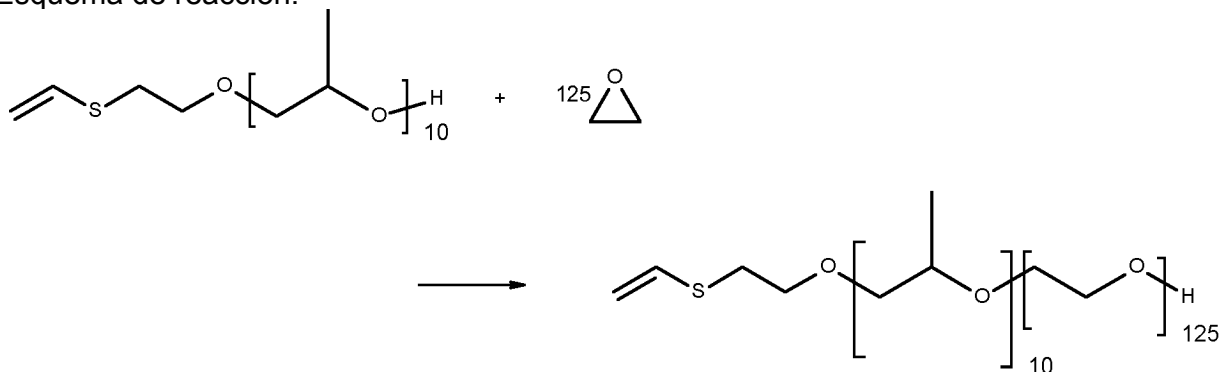
de reacción obtenida se agitó durante 5 h a 120 °C y, tras enfriarse hasta 90 °C, se liberó en el vacío de componentes volátiles.

Se obtuvieron 597 g de un sólido marrón claro.

OHZ = 31,8 mg KOH/g (teoría 28,8).

5 Ejemplo 1g:

Esquema de reacción:



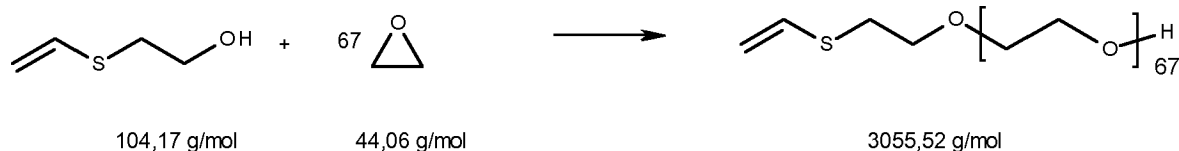
68,4 g (0,10 mmol) de vinilmercaptoetanol*10 PO (ejemplo 1e) y 0,62 g (5,52 mmol KOH) de una solución acuosa de hidróxido de potasio (al 50 % en peso) se dispusieron a 100 °C en un autoclave de 2 L y se deshidrataron a <20 mbar en un periodo de tiempo de 2 h. El autoclave se inundó a continuación con nitrógeno y la temperatura se aumentó hasta 120 °C. Se añadieron 550 g (12,5 mol) de óxido de etileno en un periodo de tiempo de 6 h. La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 5 h a 120 °C y, tras enfriarse hasta 90 °C, se liberó en el vacío de componentes volátiles.

Se obtuvieron 610 g de un sólido marrón.

OHZ = 12,2 mg KOH/g (teoría 9,2), Contenido de PEG: 1,4 % en peso

15 Ejemplo 1h:

Esquema de reacción:



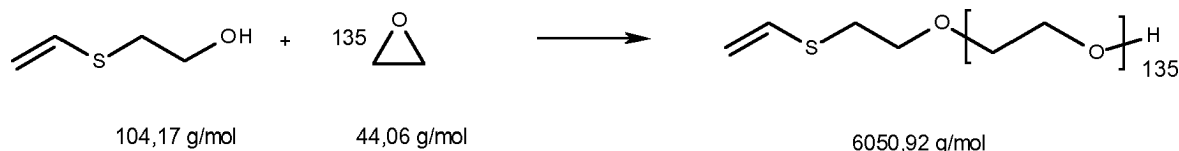
Se dispusieron 46,7 g (448 mmol) de vinilmercaptoetanol y 120 mg (1,71 mmol) de metanolato potásico en 100 ml de tolueno a 60 °C en un autoclave de 2 L y se inundaron con nitrógeno. La temperatura se aumentó a continuación hasta 120 °C. Se añadieron 1321 g (30,0 mol) de óxido de etileno en un periodo de tiempo de 20 h. La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 10 h a 120 °C y, tras enfriarse hasta 100 °C, se liberó en el vacío de componentes volátiles.

Se obtuvieron 1396 g de un sólido marrón claro.

OHZ = 21,2 mg KOH/g (teoría 18,4 mg KOH/g), Contenido de PEG: 1,4 % en peso

25 Ejemplo 1i:

Esquema de reacción:



Se dispusieron 23,4 g (224 mmol) de vinilmercaptoetanol y 120 mg (1,71 mmol) de metanolato potásico en 50 ml de tolueno a 60 °C en un autoclave de 2 L y se inundaron con nitrógeno. La temperatura se aumentó a continuación hasta 120 °C. Se añadieron 1332 g (30,2 mol) de óxido de etileno en un periodo de tiempo de 36 h. La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 12 h a 120 °C y, tras enfriarse hasta 100 °C, se liberó en el vacío de componentes volátiles.

Se obtuvieron 1388 g de un sólido marrón claro.

OHZ = 12,1 mg KOH/g (teoría 9,3 mg KOH/g), Contenido de PEG: 2,0 % en peso

Ejemplo comparativo 1j:

Preparación de HBVE-24 OE

Se procedió como en el ejemplo 1 c, solo se usó en lugar de VME una cantidad correspondiente de HBVE.

Ejemplo comparativo 1k:

5 Preparación de HBVE-67 OE

Se procedió como en el ejemplo 1 h, solo se usó en lugar de VME una cantidad correspondiente de HBVE.

Ejemplo comparativo 11:

Preparación de HBVE-135 OE

Se procedió como en el ejemplo 1 i, solo se usó en lugar de VME una cantidad correspondiente de HBVE.

10 **Ejemplo 2: Producción de polímeros, Procedimiento (A)**

En el procedimiento (A) se disponen los alcoxilatos de VME o HBVE para la polimerización.

Ejemplo 2a:

Copolímeros a partir del 89 % en peso de VME-23OE y 11 % en peso de ácido acrílico
Polimerización a pH 2-3 (iniciador azoico)

- 15 En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación, se disolvieron 35,6 g de etoxilato de VME (23OE) de acuerdo con el ejemplo 1b en 63,5 g de agua. Se añadió una cantidad parcial (1,1 g) de una solución A (4,4 g de ácido acrílico disuelto en 18,4 g de agua) y una cantidad parcial (2 g) de una solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) disuelto en 38,1 g de agua). La polimerización se inició mediante el calentamiento de la solución bajo nitrógeno hasta 70 °C, y a continuación se añadieron las cantidades restantes de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.
- 20 Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 2b:

- 25 Se procedió como en el ejemplo 2a, solo se redujo la cantidad del iniciador de 1,6 g hasta 1,2 g. Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 2c:

Se procedió como en el ejemplo 2a, solo se redujo la cantidad del iniciador de 1,6 g hasta 0,8 g. Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

30 **Ejemplo comparativo 2a:**

Copolímeros a partir del 89 % en peso de HBVE-24OE y 11 % en peso de ácido acrílico

- En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disolvieron 35,6 g de HBVE-24OE de acuerdo con el ejemplo comparativo 1i en 63,5 g de agua. Se añadió una cantidad parcial (1,1 g) de una solución A (4,4 g de ácido acrílico disuelto en 18,4 g de agua) y una cantidad parcial (2 g) de una solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) disuelto en 38,1 g de agua). La polimerización se inició mediante el calentamiento de la solución bajo nitrógeno hasta 70 °C, y a continuación se añadieron las cantidades restantes de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.
- 35 Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.
- 40

Ejemplo comparativo 2b:

Se procedió como en el ejemplo 2, solo se redujo la cantidad del iniciador de 1,6 g hasta 1,2 g. Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2c:

- 45 Se procedió como en el ejemplo 2, solo se redujo la cantidad del iniciador de 1,6 g hasta 0,8 g. Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Una medición de GPC de los productos de reacción del ejemplo 2a y del ejemplo comparativo 2a mostró un pico molecular bajo, fuertemente pronunciado y adicional en el caso del HBVE-24OE (ensayo comparativo 2a). En el caso de los etoxilatos de HBVE se hidrolizó una gran proporción de los monómeros durante la polimerización.

Además, no se observó ningún compuesto de vinilo en las mediciones $^1\text{H-NMR}$ de los ejemplos comparativos 2a, 2b y 2c.

Ejemplo 2 d:

Copolímeros a partir del 85 % en peso de VME-23OE y 15 % en peso de acrilato de Na
Polimerización a pH 7-8 (iniciador azoico)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disolvieron 34,0 g de etoxilato de VME-23OE de acuerdo con el ejemplo 1b en 63,5 g de agua. Se añadió una cantidad parcial (1,2 g) de una solución A (6,0 g de sal de Na de ácido acrílico disuelto en 18,4 g de agua) y una cantidad parcial (2 g) de una solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) disuelto en 38,1 g de agua). La polimerización se inició mediante el calentamiento de la solución bajo nitrógeno hasta 70 °C, y a continuación se añadieron las cantidades restantes de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agita la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2d:

Copolímeros a partir del 85 % en peso de HBVE-24OE y 15 % en peso de acrilato de Na
Polimerización a pH 7-8 (iniciador azoico)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disolvieron 34,0 g de HBVE-24OE de acuerdo con el ejemplo comparativo 1i en 63,5 g de agua. Se añadió una cantidad parcial (1,2 g) de una solución A (6,0 g de sal de Na de ácido acrílico disuelto en 18,4 g de agua) y una cantidad parcial (2 g) de una solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) disuelto en 38,1 g de agua). La polimerización se inició mediante el calentamiento de la solución bajo nitrógeno hasta 70 °C, y a continuación se añadieron las cantidades restantes de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.

No se observó hidrólisis de etoxilato de HBVE a pH neutro. La medición de $^1\text{H-NMR}$ del polimerizado da como resultado que aproximadamente el 8 % del etoxilato de HBVE usado no estaba polimerizado. La masa molar del copolímero de etoxilato de HBVE/ácido acrílico fue significativamente inferior al del copolímero de etoxilato de VME-ácido acrílico.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 2e:

Copolímeros a partir del 89 % en peso de VME-23OE y 11 % en peso de ácido acrílico
Polimerización a pH 1,9 (iniciador de peróxido)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación, se disolvieron 42,7 g de etoxilato de VME-24OE de acuerdo con el ejemplo 1d en 38,8 g de agua. La solución se calentó bajo nitrógeno hasta 95 °C y se inició la adición de soluciones A (5,3 g de ácido acrílico disuelto en 41,4 g de agua) y B (1,9 g de peroxodisulfato sódico disuelto en 31,4 g de agua), donde la solución A se añadió en 4 horas y la solución B en 5 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 95 °C. Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2e:

Copolímeros a partir del 89 % en peso de HBVE-24OE y 11 % en peso de ácido acrílico
Polimerización a pH 1,9

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disolvieron 42,7 g de HBVE-24OE de acuerdo con el ejemplo comparativo 1j en 38,8 g de agua. La solución se calentó bajo nitrógeno hasta 95 °C y se inició la adición de soluciones A (5,3 g de ácido acrílico disuelto en 41,4 g de agua) y B (1,9 g de peroxodisulfato sódico disuelto en 31,4 g de agua), donde la solución A se añadió en 4 horas y la solución B en 5 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 95 °C.

Se observó una fuerte hidrólisis de etoxilato de HBVE. En el GPC se observó un pico grande en pequeñas masas molares.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 2f: Polimerización en masa

Copolímeros a partir del 89 % en peso de VME-24OE y 11 % en peso de ácido acrílico

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 71,2 g de VME-24OE de acuerdo con el ejemplo 1d y 2,4 g de 2-mercaptoetanol. La mezcla se calentó bajo nitrógeno hasta 85 °C y se inició la adición de 8,7 g de ácido acrílico y 3,2 g de peroxoato de *terc.*-butilo, donde el ácido acrílico se añadió en 3 horas y el iniciador en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 4 horas a 85 °C.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2f:

10 Copolímeros a partir del 89 % en peso de HBVE-24OE y 11 % en peso de ácido acrílico

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 71,2 g de HBVE-24OE de acuerdo con el ejemplo comparativo 1j y 2,4 g de 2-mercaptoetanol. La mezcla se calentó bajo nitrógeno hasta 85 °C y se inició la adición de 8,7 g de ácido acrílico y 3,2 g de peroxoato de *terc.*-butilo, donde el ácido acrílico se añadió en 3 horas y el iniciador en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 4 horas a 85 °C.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Los polímeros de acuerdo con la invención pueden prepararse también en masa (sin disolventes). Para la polimerización en masa se mezclan los monómeros con un iniciador azoico. Por ejemplo es posible también la copolimerización de etoxilato de VME y ácido acrílico en masa con peroxoato como iniciador a 85 °C. En la polimerización en masa pueden usarse también reguladores, por ejemplo mercaptoetanol o ácido mercaptopropiónico.

Ejemplo 2g: Polimerización de etoxilatos de VME de cadena larga

Copolímeros a partir del 81 % en peso de VME-67OE y 19 % en peso de ácido acrílico
Polimerización a pH 2-3 (iniciador azoico)

25 En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disolvieron 32,6 g de etoxilato de VME (67OE) de acuerdo con el ejemplo 1h en 63,5 g de agua. Se añadió una cantidad parcial (1,3 g) de una solución A (7,6 g de ácido acrílico disuelto en 18,4 g de agua) y una cantidad parcial (2 g) de una solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) disuelto en 38,1 g de agua). La polimerización se inició mediante el calentamiento de la solución bajo nitrógeno hasta 70 °C, y a continuación se añadieron las cantidades restantes de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2g:

35 Copolímeros a partir del 81 % en peso de HBVE-67OE y 19 % en peso de ácido acrílico
Polimerización a pH 2-3 (iniciador azoico)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disolvieron 32,4 g de etoxilato de HBVE (67OE) de acuerdo con el ejemplo comparativo 1k en 57,6 g de agua. Se añadió una cantidad parcial (1,6 g) de una solución A (7,6 g de ácido acrílico disuelto en 24,0 g de agua) y una cantidad parcial (2 g) de una solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) disuelto en 38,4 g de agua). La polimerización se inició mediante el calentamiento de la solución bajo nitrógeno hasta 70 °C, y a continuación se añadieron las cantidades restantes de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.

45 Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Una medición de GPC de los productos de reacción del ejemplo 2g y del ejemplo comparativo 2g mostró un pico molecular bajo, fuertemente pronunciado y adicional en el caso del HBVE-24OE (ensayo comparativo 2g). En el caso de los etoxilatos de HBVE se hidrolizó una gran proporción de los monómeros durante la polimerización. Además, no se observó ningún compuesto de vinilo en las mediciones ¹H-NMR de los ejemplos comparativos 2g.

Ejemplo 2h:

Copolímeros a partir del 81 % en peso de VME-135OE y 19 % en peso de ácido acrílico
Polimerización a pH 2-3 (iniciador azoico)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías

de dosificación se disolvieron 32,3 g de etoxilato de VME (135OE) en 63,5 g de agua. Se añadió una cantidad parcial (1,3 g) de una solución A (7,7 g de ácido acrílico disuelto en 18,4 g de agua) y una cantidad parcial (2 g) de una solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) disuelto en 38,2 g de agua). La polimerización se inició mediante el calentamiento de la solución bajo nitrógeno hasta 70 °C, y a continuación se añadieron las cantidades restantes de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C. Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2h:

Copolímeros a partir del 81 % en peso de HBVE-135OE y 19 % en peso de ácido acrílico
Polimerización a pH 2-3 (iniciador azoico)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disolvieron 32,3 g de etoxilato de HBVE (135OE) de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 l en 57,6 g de agua. Se añadió una cantidad parcial (1,6 g) de una solución A (7,7 g de ácido acrílico disuelto en 24,0 g de agua) y una cantidad parcial (2 g) de una solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) disuelto en 38,4 g de agua). La polimerización se inició mediante el calentamiento de la solución bajo nitrógeno hasta 70 °C, y a continuación se añadieron las cantidades restantes de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados de las síntesis poliméricas (*cantidad monomérica restante mediante NMR, AS = ácido acrílico, cifras de cantidad en % en peso)

Ensayo	Monómeros	Iniciador		pH durante la polimerización	M _n [g/mol]	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Cantidad de monómero residual [% en moles]*
		Tipo	Cantidad					
Ejemplo 2a	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	Azoico	1,6 g	2,4	6348	34566	5,44	
Ejemplo 2b	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	Azoico	1,2 g	2,3	6137	41648	6,78	
Ejemplo 2c	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	Azoico	0,8 g	2,4	6591	42874	6,50	
Ejemplo comparativo 2a	HBVE-24OE al 89 %, AS al 11 %	Azoico	1,6 g	2,4	1267	12459	9,83	
Ejemplo comparativo 2b	HBVE-24OE al 89 %, AS al 11 %	Azoico	1,2 g	2,4	1141	4366	3,82	
Ejemplo comparativo 2c	HBVE-24OE al 89 %, AS al 11 %	Azoico	0,8 g	2,5	1478	17994	12,20	
Ejemplo 2d	VME-23 OE al 85 %, AS al 11 %	Azoico	1,6 g	8,1	4974	20834	4,18	0,0
Ejemplo comparativo 2d	HBVE-24OE al 85 %, AS al 11 %	Azoico	1,6 g	7,8	1928	9555	4,95	8,2
Ejemplo 2e	VME-24 OE al 89 %, AS al 11 %	Peróxido	1,9 g	1,9	2629	7008	2,66	
Ejemplo comparativo 2e	HBVE-24 OE al 89 %, AS al 11 %	Peróxido	1,9 g	1,9	864	2701	3,12	
Ejemplo 2f	VME-24 OE al 89 %, AS al 11 %	Peróxido	3,2 g	-	14637	139210	9,51	n. d.
Ejemplo comparativo 2f	HBVE-24 OE al 89 %, AS al 11 %	Peróxido	3,2 g	-	7727	13592	1,75	n. d.
Ejemplo 2g	VME-67 OE al 81 %, AS al 19 %	Azoico	1,6 g	2,5	28707	140920	4,90	
Ejemplo comparativo 2g	HBVE-67 OE al 81 %, AS al 19 %	Azoico	1,6 g	2,4	8605	37977	4,41	
Ejemplo 2h	VME-135 OE al 81 %, AS al 19 %	Azoico	1,6 g	2,5	23495	159210	6,78	
Ejemplo comparativo 2h	HBVE-135 OE al 81 %, AS al 19 %	Azoico	1,6 g	2,4	14976	56306	3,76	

Ejemplo 3: Producción de polímeros, (procedimiento (B))

En el procedimiento (B) no se disponen los alcoxilatos de VME o HBVE para la polimerización, sino que se añaden gradualmente durante la polimerización.

Ejemplo 3a:

- 5 Copolímeros a partir del 89 % en peso de VME-23OE y 11 % en peso de ácido acrílico (relación molar 1:2)
Polimerización a pH 2,8 (iniciador de peróxido)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 66 g de agua, una cantidad parcial (2,9 g) de solución A (35,6 g de VME-23OE de acuerdo con el ejemplo 1b así como 4,4 g de ácido acrílico disuelto en 18 g de agua) y una cantidad parcial (1,9 g) de solución B (0,8 g (75 % de solución) de perpivalato de *terc.*-butilo y 36 g de iso-propanol). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 75 °C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 75 °C. Se destiló iso-propanol.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 2.

Ejemplo 3b:

- 15 Copolímeros a partir del 89 % en peso de VME-23OE y 11 % en peso de ácido acrílico
Polimerización a pH 2,6 (iniciador azoico)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 66 g de agua, una cantidad parcial (2,9 g) de solución A (35,6 g de VME-23OE de acuerdo con el ejemplo 1b, 4,4 g de ácido acrílico disuelto en 18 g de agua) y una cantidad parcial (1,9 g) de solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) y 36 g de agua). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 70 °C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.

25 Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 3a:

- Copolímeros a partir del 86 % en peso de HBVE-24 OE y 14 % en peso de acrilato de Na
Polimerización a pH 8,5 (iniciador de peróxido)

30 En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 288,7 g de agua, una cantidad parcial (14 g) de solución A (150,8 g de HBVE-24OE de acuerdo con el ejemplo 1i, 80,6 g de solución de ácido acrílico y sal de Na al 30 % y 48,5 g de agua) y una cantidad parcial (6,7 g) de solución B (3,5 g (75 % de solución) de perpivalato de *terc.*-butilo y 131,2 g de iso-propanol disuelto). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 75°C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 75 °C. La mezcla de reacción se mantuvo constante a pH 7,5-8,0. A continuación se destiló iso-propanol.

35 Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 3b

- 40 Copolímeros a partir del 86 % en peso de HBVE-24 OE y 14 % en peso de acrilato de Na
Polimerización a pH 2-3 (iniciador azoico)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 252 g de agua, una cantidad parcial (14 g) de solución A (150,8 g de HBVE-24OE de acuerdo con el ejemplo 1i, 80,6 g de solución de ácido acrílico y sal de Na al 30 % y 48,5 g de agua) y una cantidad parcial (8,6 g) de solución B (3,5 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) y 168 g de agua). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 70 °C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C. La mezcla de reacción se mantuvo constante a pH 7,5-8,0.

45 Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 2.

Ejemplo 3c:

- 50 Copolímeros a partir del 97 % en peso de VME-135OE y 3 % en peso de acrilato de Na
Polimerización a pH 9,4 (iniciador de peróxido)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disponen 39,4 g de agua, una cantidad parcial (4,4 g) de solución A (36,4 g de VME-135OE de

acuerdo con el ejemplo 1h, 3,7 g de solución de ácido acrílico y sal de Na al 30 % y 48 g de agua) y una cantidad parcial (1,16 g) de solución B (0,75 g (75 % de solución) de perpivalato de *terc.*-butilo y 22 g de iso-propanol disuelto). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 75°C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 75 °C. Se destiló iso-propanol.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 2.

Ejemplo 3d:

Copolímeros a partir del 97 % en peso de VME-135OE y 3 % en peso de acrilato de Na
Polimerización a pH 8,6 (iniciador azoico)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 45 g de agua, una cantidad parcial (4,4 g) de solución A (36,7 g de VME-135OE de acuerdo con el ejemplo 1h, 3,7 g de solución de ácido acrílico y sal de Na al 30 % y 48 g de agua) y una cantidad parcial (0,88 g) de solución B (0,75 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) y 17 g de agua). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 70 °C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.

Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 2.

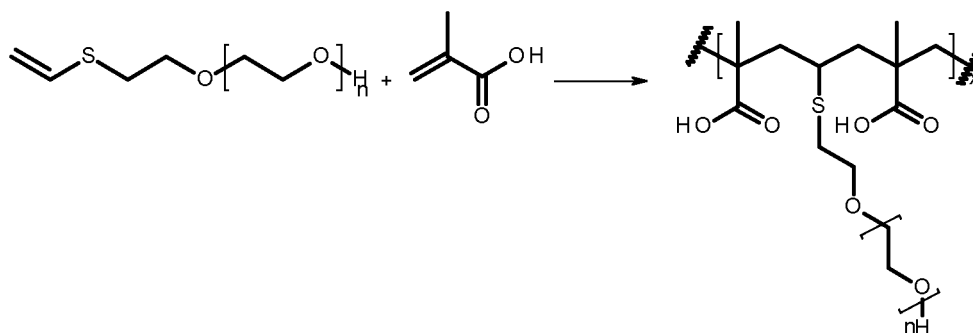
Ejemplo comparativo 3c:

Copolímeros a partir del 94 % en peso de HBVE-135OE y 6 % en peso de acrilato de Na
Polimerización a pH 7,7 (iniciador de peróxido)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 238,7 g de agua, una cantidad parcial (14,0 g) de solución A (164,9 g de HBVE-135 OE de acuerdo con el ejemplo comparativo 1j, 33,7 g de solución de ácido acrílico y sal de Na al 30 % y 131,4 g de agua) y una cantidad parcial (6,7 g) de solución B (3,5 g (75 % de solución) de perpivalato de *terc.*-butilo y 131,2 g de iso-propanol disuelto). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 75°C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 75 °C. La mezcla de reacción se mantuvo constante a pH 7,5-8,0. A continuación se destiló iso-propanol. Los datos sobre la síntesis así como M_n , M_w y PDI del polímero obtenido se resumen en la tabla 2.

Tabla 2: Resultados de las síntesis poliméricas (*cantidad monomérica restante mediante NMR, AS = ácido acrílico o acrilato de Na, cifras de cantidad en % en peso)

Ensayo	Monómeros	Iniciador		pH durante la polimerización	M _n [g/mol]	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Monómero de etoxilato no reaccionado [%]*
		Tipo	Cantidad					
Ejemplo 3a	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	Peróxido	1,9 g	2,8	27709	42697	1,54	0,0
Ejemplo comparativo 3a	HBVE-24OE al 86 %, AS al 14 %	Peróxido	3,5 g	8,7	12238	15404	1,26	17
Ejemplo 3b	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	Azoico	1,9 g	2,6	23197	37150	1,6	0,0
Ejemplo comparativo 3b	HBVE-24OE al 86 %, AS al 14 %	Azoico	8,6 g	8,5	18028	25349	1,41	50
Ejemplo 3c	VME-135OE al 97 %, AS al 3 %	Peróxido	0,75 g	9,4	15682	20930	1,33	0,0
Ejemplo comparativo 3c	HBVE-135OE al 94 %, AS al 6 %	Peróxido	3,5 g	7,7	36819	39428	1,07	37
Ejemplo 3d	VME-135OE al 97 %, AS al 3 %	Azoico	0,75 g	8,6	18776	29705	1,58	0

Ejemplo 4:Polimerización de etoxilatos de VME con ácido metacrílico**Ejemplo 4a:**

- 5 Copolímeros a partir del 87 % en peso de VME-24OE y 13 % en peso de metacrilato de Na
Polimerización a pH 7,5-8,0 (iniciador azoico), Procedimiento (A)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 57 g de agua, 34,8 g de VME-24OE, una cantidad parcial (1,4 g) de solución A (17,2 g de solución de ácido metacrílico y sal de Na al 30 % y 12 g de agua) y una cantidad parcial (2,0 g) de solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) y 38,4 g de agua). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 70 °C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.

Los resultados se resumen en la tabla 3.

Ejemplo 4b:

- 15 Copolímeros a partir del 82 % en peso de VME-23OE y 18 % en peso de metacrilato de Na
Polimerización a pH 7,5-8,0 (iniciador de peróxido), Procedimiento (A)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 70 g de agua, 33 g de VME-23OE, una cantidad parcial (2,1 g) de solución A (24 g de solución de ácido metacrílico y sal de Na al 30 % y 20 g de agua) y una cantidad parcial (0,8 g) de solución B (1,6 g (75 % de solución) de perpivalato de *terc.*-butilo y 14,4 g de iso-propanol). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 75°C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 75 °C. Se destiló iso-propanol.

Los resultados se resumen en la tabla 3.

Ejemplo 4c:

- 30 Copolímeros a partir del 87 % en peso de VME-23OE y 13 % en peso de metacrilato de Na
Polimerización a pH 2,5-3,0 (iniciador de peróxido), Procedimiento (A)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 70 g de agua, 35 g de VME-23OE, una cantidad parcial (2,0 g) de solución A (5,2 g de ácido metacrílico disuelto en 36 g de agua) y una cantidad parcial (0,8 g) de solución B (1,6 g (75 % de solución) de perpivalato de *terc.*-butilo y 14,4 g de iso-propanol). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 75°C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 75 °C. Se destiló iso-propanol.

Los resultados se resumen en la tabla 3.

Ejemplo 4d:

- 40 Copolímeros a partir del 89 % en peso de VME-23OE y 11 % en peso de metacrilato de Na
Polimerización a pH 7,5-8,0 (iniciador azoico), Procedimiento (B)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 66 g de agua, una cantidad parcial (2,9 g) de solución A (35,6 g de VME-23OE, 4,4 g de ácido acrílico disuelto en 18 g de agua) y una cantidad parcial (1,9 g) de solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) y 36 g de agua). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 70 °C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en

3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Ejemplo 4e:

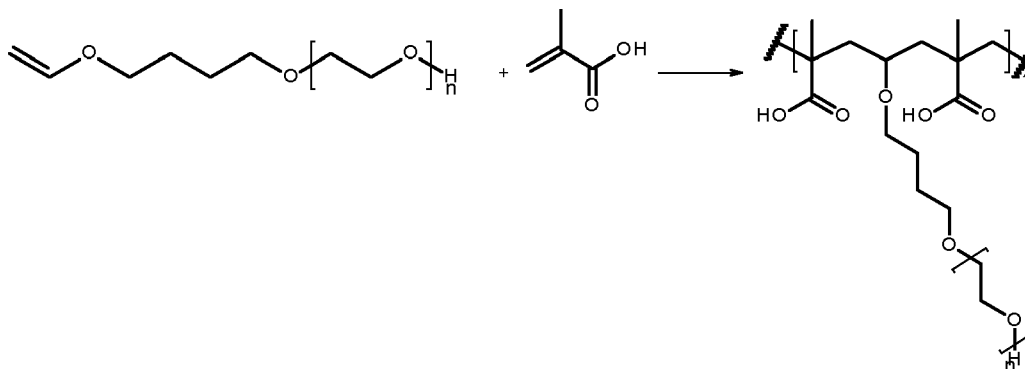
Copolímeros a partir del 89 % en peso de VME-23OE y 11 % en peso de metacrilato de Na
Polimerización a pH 7,5-8,0 (iniciador de peróxido), Procedimiento (B)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disolvieron 66 g de agua, una cantidad parcial (2,9 g) de solución A (35,6 g de VME-23OE, 4,4 g de ácido metacrílico disuelto en 18 g de agua) y una cantidad parcial (1,9 g) de solución B (0,8 g (75 % de solución) de perpivalato de *terc.*-butilo y 36 g de iso-propanol). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 75°C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 75 °C. Se destiló iso-propanol. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 4f:

Copolímeros a partir del 87 % en peso de HBVE-23OE y 13 % en peso de metacrilato de Na
Polimerización a pH 7,5-8,0 (iniciador azoico), Procedimiento (A)

Esquema de reacción:



En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 57,6 g de agua, 35 g de HBVE-24OE, una cantidad parcial (1,5 g) de solución A (17 g de solución de ácido metacrílico y sal de Na al 30 % y 12 g de agua) y una cantidad parcial (2,0 g) de solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) y 38,4 g de agua). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 70 °C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C.

Los resultados se resumen en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 4g:

Copolímeros a partir del 87 % en peso de HBVE-23OE y 13 % en peso de metacrilato de Na
Polimerización a pH 7,5-8,0 (iniciador azoico), Procedimiento (B)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se dispusieron 66 g de agua, una cantidad parcial (2,9 g) de solución A (35,6 g de VME-23OE, 4,4 g de ácido acrílico disuelto en 18 g de agua) y una cantidad parcial (1,9 g) de solución B (1,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (Wako VA-44) y 36 g de agua). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 70 °C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 70 °C. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Ejemplo 4 h:

Copolímeros a partir del 87 % en peso de VME-24 OE y 13 % en peso de metacrilato de Na
Polimerización a pH 7,5-8,0 (iniciador de peróxido)

En un reactor de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubería de nitrógeno y tuberías de dosificación se disolvieron 66 g de agua, una cantidad parcial (2,9 g) de solución A (35,6 g de VME-23OE, 4,4 g de ácido acrílico disuelto en 18 g de agua) y una cantidad parcial (1,9 g) de solución B (0,8 g (75 % de solución) de

perpivalato de *terc.*-butilo y 36 g de iso-propanol). La disposición se calentó bajo nitrógeno hasta 75°C y se inició la adición de cantidades residuales de las soluciones A y B, donde la solución A se añadió en 3 horas y la solución B en 4 horas. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 75 °C. Se destiló iso-propanol. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: Resultados de los ejemplos 4a - 4h

N.º	Macromonomero	Procedimiento	Iniciador	Temp. [°C]	pH	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Mw/Mn	Macromonomero no reaccionado [%]*
Ejemplo 4a	VME-24OE	(A)	W-VA44 al 4 %	70	8,3	24789	33344	1,34	
Ejemplo 4b	VME-24OE	(A)	Perpivalato al 4 %	75	7,9	17980	41600	2,31	-
Ejemplo 4c	VME-24OE	(A)	Perpivalato al 4 %	75	2,4	43381	68891	1,59	-
Ejemplo comparativo 4d	HBVE-24OE	(A)	W-VA44 al 4 %	70	7,8	18408	24217	1,32	-
Ejemplo comparativo 4e	HBVE-24OE	(B)	Perpivalato al 4 %	75	8,8	17271	23080	1,34	~75
Ejemplo 4f	VME-24OE	(B)	Perpivalato al 4 %	75	8,5	9054	20575	2,75	~48
Ejemplo comparativo 4g	HBVE-24OE	(B)	W-VA44 al 4 %	70	8,4	16875	24364	1,44	~20
Ejemplo 4h	VME-24OE	(B)	W-VA44 al 4 %	70	8,6	7968	14725	1,85	~6

Ejemplo 5:

Copolimerización de alcoxilatos de VME con fosfato de HEMA y HPMA en comparación con alcoxilatos de HBVE

Ejemplo 5a:

Copolímeros a partir del 80 % en peso de VME-67OE y 20 % en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

- 5 El conjunto de aparatos de ensayo se compone de 1000 ml de reactor de doble pared, termostato, motor de agitación con agitadores de paleta, sensor térmico, sondas de pH y línea de suministro de N₂. En el reactor se proporcionan 172,80 g de agua y 103,38 g de VME-67 OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 25,94 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 137,12 g de agua. Se ajusta un valor de pH de aproximadamente 1,0-1,5. Después se añaden a ello 9,02 g de NaOH al 50 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 3. Al añadirse la solución de HEMA-P, la temperatura baja hasta 50 °C. A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 1,32 g de Wako VA-044 (dihidrocloreto de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 13,2 g de agua. Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C.
- 10 El producto resultante, amarillento y ligeramente turbio, tiene un valor de pH de aproximadamente 2,5 y un contenido de sólidos del 30%. La masa molar media del polímero (Mw) asciende a 29.000 g/mol. La polidispersidad a 1,25. La reacción es de aproximadamente el 75 % de polímero (determinación por GPC). Los resultados se resumen en la tabla 4.
- 15

Ejemplo 5b:

- 20 Copolímeros a partir del 84 % en peso de VME-135OE y 16 % en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

- Se usó el mismo conjunto de aparatos que para el ejemplo 5a. En el reactor se proporcionan 172,80 g de agua y 106,38 g de VME-135 OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 19,79 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 104,6 g de agua. Se ajusta un valor de pH de aproximadamente 1,0-1,5. Después se añaden a ello 7,05 g de NaOH al 50 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 3. Al añadirse la solución de HEMA-P, la temperatura baja hasta 50 °C. A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 1,26 g de Wako VA-044 (dihidrocloreto de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 11,3 g de agua. Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C.
- 25 Los resultados se resumen en la tabla 4.
- 30

Ejemplo 5c:

Copolímeros a partir del 89 % en peso de VME-135OE y 11 % en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

- Se usó el mismo conjunto de aparatos que para el ejemplo 5a. En el reactor se proporcionan 328,3 g de agua y 202,12 g de VME-135 OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 25,06 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 132,5 g de agua. Se ajusta un valor de pH de aproximadamente 1,0-1,5. Después se añaden a ello 8,90 g de NaOH al 50 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 3. Al añadirse la solución de HEMA-P, la temperatura baja hasta 50 °C. A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 2,27 g de Wako VA-044 (dihidrocloreto de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 21,6 g de agua. Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C. Los resultados se resumen en la tabla 4.
- 35
- 40

Ejemplo 5d:

Copolímeros a partir del 92 % en peso de VME-135OE y 8 % en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

- 45 Se usó el mismo conjunto de aparatos que para el ejemplo 5a. En el reactor se proporcionan 328,3 g de agua y 202,12 g de VME-135 OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 16,71 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 88,31 g de agua. Se ajusta un valor de pH de aproximadamente 1,0-1,5. Después se añaden a ello 5,78 g de NaOH al 50 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 3. Al añadirse la solución de HEMA-P, la temperatura baja hasta 50 °C. A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 2,19 g de Wako VA-044 (dihidrocloreto de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 21,6 g de agua. Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C. Los resultados se resumen en la tabla 4.
- 50

Ejemplo 5e:

Copolímeros a partir del 84 % en peso de VME-10PO-125OE y 16 % en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

Se usó el mismo conjunto de aparatos que para el ejemplo 5a.

- 5 En el reactor se proporcionan 328,3 g de agua y 202,12 g de VME-10 PO-125 OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 37,59 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 198,7 g de agua. Se ajusta un valor de pH de aproximadamente 1,0-1,5. Después se añaden a ello 13,45 g de NaOH al 50 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 3. Al añadirse la solución de HEMA-P, la temperatura baja hasta 50 °C.
- 10 A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 2,4 g de Wako VA-044 (dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 21,6 g de agua. Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C. Los resultados se resumen en la tabla 4.

Ejemplo 5f:

- 15 Copolímeros a partir del 84 % en peso de VME-135OE y 16 % en peso de fosfato de metacrilato de hidroxipropilo

Se usó el mismo conjunto de aparatos que para el ejemplo 5a.

- En el reactor se proporcionan 328,3 g de agua y 202,12 g de VME-135 OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 38,81 g de fosfato de metacrilato de hidroxipropilo (HPMA-P) en 198,7 g de agua. Se ajusta un valor de pH de aproximadamente 1,0-1,5. Después se añaden a ello 11,5 g de NaOH al 50 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 3. Al añadirse la solución de HPMA-P, la temperatura baja hasta 50 °C.
- 20 A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 2,4 g de Wako VA-044 (dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 21,6 g de agua. Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C. Los resultados se resumen en la tabla 4.
- 25

Ejemplo 5g:

Copolímeros a partir del 98 % en peso de VME-135OE y 2 % en peso de anhídrido de ácido maleico

Se usó el mismo conjunto de aparatos que para el ejemplo 5a.

- 30 En el reactor se proporcionan 218,88 g de agua y 134,75 g de VME-135 OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 2,67 g de anhídrido de ácido maleico (MSA) en 7,9 g de agua. Después se añaden a ello 2,68 g de KOH al 40 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 3. Al añadirse la solución de MSA, la temperatura baja hasta 50 °C. A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 1,37 g de Wako VA-044 (dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 12,37 g de agua.
- 35 Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C. Los resultados se resumen en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 5a:

Copolímeros a partir del 84 % en peso de HBVE-135OE y 16 % en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

Se usó el mismo conjunto de aparatos que para el ejemplo 5a.

- 40 En el reactor se proporcionan 217,15 g de agua y 133,68 g de HBVE-135OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 25,72 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 135,95 g de agua. Después se añaden a ello 9,13 g de NaOH al 50 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 6,5. Al añadirse la solución de HEMA-P, la temperatura baja hasta 50 °C. A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 1,59 g de Wako VA-044 (dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 11,34 g de agua.
- 45 Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C. Los resultados se resumen en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 5b:

- 50 Copolímeros a partir del 89 % en peso de HBVE-135OE y 11 % en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

Se usó el mismo conjunto de aparatos que para el ejemplo 5a.

En el reactor se proporcionan 217,15 g de agua y 133,68 g de HBVE-135OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 17,15 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 90,64 g de agua.

Después se añaden a ello 9,5 g de NaOH al 50 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 6.5. Al añadirse la solución de HEMA-P, la temperatura baja hasta 50 °C. A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 1,51 g de Wako VA-044 (dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 11,34 g de agua. Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C.

5 Los resultados se resumen en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 5c:

Copolímeros a partir del 98 % en peso de HBVE-135OE y 2 % en peso de anhídrido de ácido maleico

Se usó el mismo conjunto de aparatos que para el ejemplo 5a.

10 En el reactor se proporcionan 434,3 g de agua y 267,37 g de HBVE-135OE. A continuación se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se ajusta a T = 75 °C y se calienta el contenido del reactor. A aproximadamente 60 °C se efectúa la adición de 5,48 g de anhídrido de ácido maleico (MSA) en 28,62 g de agua. Después se añaden a ello 5,3 g de KOH al 40 % para ajustar un valor de pH de aproximadamente 6.5. Al añadirse la solución de MSA, la temperatura baja hasta 50 °C. A continuación, el contenido del reactor se calienta hasta 60 °C. Posteriormente, se añaden 2,73 g de Wako VA-044 (dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2- (2-imidazolin-2-il) propano]) en 24,55 g de agua.

15 Después de 3 h de tiempo de reacción se enfría el contenido del reactor hasta 25 °C. Los resultados se resumen en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados de los ejemplos 5a a 5g así como los ejemplos comparativos 5a a 5c (* reacción determinada por medio de GPC)

Ejemplo	Macromonomero	Relación de peso macromonomero / comonomero	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD	Sólido [% en peso]	Reacción* [%]
Ejemplo 5a	VME-67OE	80 / 20 (HEMA-P)	22100	27400	1,24	30	93
Ejemplo 5b	VME-135OE	84 / 16 (HEMA-P)	19000	25600	1,35	33	78
Ejemplo 5c	VME 135OE	89 / 11 (HEMA-P)	19900	27600	1,39	32	82
Ejemplo 5d	VME-135OE	92 / 8 (HEMA-P)	50593	91007	1,79	33	70
Ejemplo 5e	VME-10PO-125OE	84 / 16 (HEMA-P)	55000	80300	1,46	31	81
Ejemplo 5f	VME-135OE	84 / 16 (HEMA-P)	17100	21900	1,28	31	74
Ejemplo 5g	VME-135OE	98 / 2 (MSA)	19700	25400	1,29	37	62
Ejemplo comparativo 5 a	HBVE-135OE	84 / 16 (HEMA-P)	32200	84600	2,63	31	6
Ejemplo comparativo 5 b	HBVE-135OE	89 / 11 (HEMA-P)	23900	34500	1,44	33	5
Ejemplo comparativo 5 c	HBVE-135OE	98 / 2 (MSA)	-	-	-	37	0

Ensayos de aplicación

Métodos de ensayo:

Ensayos de dispersión con licuefactores de éter de policarboxilato a base de etoxilato de VME en comparación con el etoxilato de HBVE

- 5 Se produjo un mortero a partir de 450 g de Heidelberger Zement CEM I, 42,5 R, 1350 g de arena normal y 225 g de agua (menos el agua suministrada con el licuefactor), de acuerdo con la norma DIN EN 196-1. El licuefactor (entre 0,1 y 0,3 % en peso del cemento) se añadió junto con el fosfato de tri-isobutilo de antiespumante (7 % en peso referido a la masa seca del licuefactor) después de 90 segundos durante la preparación del mortero. Tras la adición se mezcló aún durante 60 s. A continuación se llenó el mortero en un molde de metal cónico, que se colocó en el
- 10 medio sobre una mesa de choque en el origen de un sistema de coordenadas rectangular con dos ejes (unidades en cm). El exceso de mortero en el borde superior se desencofró y el molde se desprendió, de modo que se dejó una torta de mortero cónica sobre la mesa de dispersión. Después de 15 golpes (impactos de levantamiento) mediante la mesa de choque, se determinó el diámetro de la torta a lo largo de los ejes. Cuanto más grande sea el diámetro de la torta de mortero, mejores son las propiedades de fluidez del mortero. La medición se repitió con la misma muestra
- 15 de mortero después de 30, 60 y 90 minutos. La temperatura fue de 23 +/-1 °C.

Los polímeros usados en cada caso, sus cantidades así como los resultados de ensayo se resumen en la tabla 5.

Tabla 5: Resultados de los ensayos de la técnica de aplicación

N.º	Procedimiento	N.º de polímero	Tipo de polímero	Valor de pH en la polimerización	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Cantidad de polímero con respecto a cemento [% en peso]	Diámetro después de x minutos [cm]			
									1 minuto	30 minutos	60 minutos	90 minutos
V1 (A)		-	Muestra cero sin polímero	-	-	-	-	-	17,65	15,7	14,95	13,35
V2 (A)		V2a	HBVE-24OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	1267	12459	9,83	0,12	19,55	17,2	15,4	15,4
V3 (A)		V2b	HBVE-24OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	1141	4366	3,82	0,12	19,3	17,5	16,8	14,85
V4 (A)		V2c	HBVE-24OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	1478	17994	12,2	0,12	19,55	17,6	16,75	15,7
1 (A)		2a	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	6348	34566	5,44	0,12	20,7	18,55	16,75	15,9
2 (A)		2b	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	6137	41648	6,78	0,12	21,15	18,25	17,2	16,45
3 (A)		2c	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	6591	42874	6,5	0,12	21,05	18,35	16,85	16,25
V5 (A)		V2c	HBVE-24OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	1478	17994	12,2	0,24	21,1	19,45	18,4	16,3
4 (A)		2b	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	6137	41648	6,78	0,24	26	22,2	19,6	18,35
5 (A)		2d	VME-23 OE al 85 %, AS al 11 %	2-3	4974	20834	4,18	0,115	20,55	18,35	17,55	16,65
6 (A)		2d	VME-23 OE al 85 %, AS al 11 %	7-8	4974	20834	4,18	0,23	23,15	19,45	18,4	17,5
7 (B)		3a	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	27709	42697	2,7	0,1	29,3	24,9	22,25	21,3

(continuación)

N.º	Procedimiento	N.º de polímero	Tipo de polímero	Valor de pH en la polimerización	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Cantidad de polímero con respecto a cemento [% en peso]	Diámetro después de x minutos [cm]			
									1 minuto	30 minutos	60 minutos	90 minutos
V6	(B)	V3b	HBVE-24OE al 86 %, AS al 14 %	7-9	18028	25349	1,41	0,12	22,5	19,1	17,3	16,6
9	(B)	3b	VME-23OE al 89 %, AS al 11 %	2-3	23197	37150	2,7	0,1	28,05	23,15	22,25	19,55
10	(B)	3c	VME-135OE al 97 %, AS al 3 %	8-10	15682	20930	1,33	0,11	19,2	16,8	15,65	15,15
11	(B)	V3c	HBVE-135OE al 94 %, AS al 6 %	7-9	36819	39428	1,07	0,11	19,3	16,9	16	15
12	(B)	3d	VME-135OE al 97 %, AS al 3 %	8-10	18776	29705	1,58	0,11	19	16,95	15,95	15,1
13	(A)	4a	VME-24OE, MAS	8-9	24789	33344	1,34	0,11	21,7	18,45	17,95	17,65
14	(A)	4b	VME-24OE, MAS	8-9	17980	41600	2,31	0,11	27,3	21,85	18,60	16,45
15	(A)	4c	VME-24OE, MAS	2-3	43381	68891	1,59	0,11	21,35	18,35	17,55	16,25
V7	(A)	V4d	HBVE-24OE, MAS	7,8	18408	24217	1,32	0,11	19,7	18	17	16,25
V8	(B)		HBVE-24OE, MAS	8-9	14585	19709	1,35	0,11	19,5	17,2	16,65	16,35
16	(B)		VME-24OE, MAS	8-9	27877	40371	1,45	0,11	21,85	18,75	17,6	16,85
V9	(B)	V4e	HBVE-24OE, MAS	8-9	17271	23080	1,34	0,11	20,35	17,8	16,55	15,45
16	(B)	4f	VME-24OE, MAS	8-9	9054	20575	2,75	0,11	20,95	17,70	16,75	15,80
V10	(B)	V4g	HBVE-24OE, MAS	8-9	16875	24364	1,44	0,11	20,45	17,60	16,70	16,00
17	(B)	4h	VME-24OE, MAS	8-9	7968	14725	1,85	0,11	20,15	17,50	16,30	15,85

Comentario sobre los ensayos de la técnica de aplicación

Los ejemplos de la tabla muestran que los ensayos con etoxilatos de VME presentan un mejor efecto por lo que respecta a la licuefacción del mortero que los ensayos a base de HBVE.

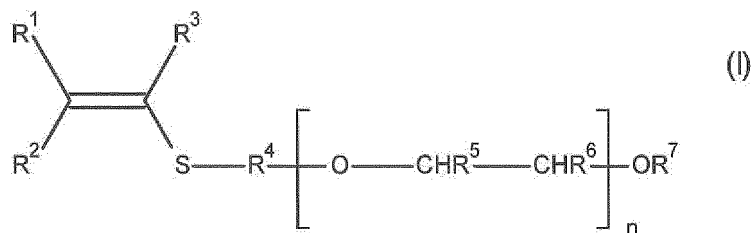
5 En el ensayo cero, el diámetro de la torta de mortero después de 1 min ascendió a 17,65 cm. La adición del 0,12 % de un licuefactor a base de HBVE (ejemplo comparativo V2) conduce después de 1 min a una torta de mortero de 19,55 cm de diámetro. Con el correspondiente producto a base de VME (ejemplo 2) se consiguen 21,15 cm. También en el caso de una duplicación de la concentración es mejor el producto a base de VME; se consiguen 26 cm (ensayo 4) con el producto a base de VME, con el producto a base de HBVE solo 21,1 cm.

10 Los ensayos muestran además que con los polímeros preparados de acuerdo con el procedimiento (B) se consiguen mejores resultados desde el punto de vista de la técnica de aplicación que con polímeros preparados de acuerdo con el procedimiento (A): en el caso de una cantidad de 0,12 % en peso, el mejor ensayo con un producto a base de VME preparado de acuerdo con el procedimiento (A) dio como resultado 21,15 cm (ensayo 2). En el caso de los ensayos 7 y 9, con un producto a base de VME preparado de acuerdo con el procedimiento (B) se consiguieron aproximadamente de 28 a 29 cm, aunque la cantidad polimérica con 0,1 % en peso fue incluso menor que en el caso
15 del ensayo 2 (0,12 % en peso).

20 Sin querer establecer con ello una teoría, esto parece deberse al hecho de que los compuestos (I) son relativamente fáciles de polimerizar consigo mismos debido a su relativamente alta reactividad. Puesto que los compuestos (I) se disponen en el procedimiento (A) y los comonómeros se añaden gradualmente, se favorece la formación de estructuras de bloques. El procedimiento (B), en el que ambos monómeros se añaden gradualmente, parece conducir a una incorporación más uniforme de los monómeros VME en el copolímero. De esta manera puede conseguirse aparentemente un efecto significativamente mejor que los plastificantes de hormigón.

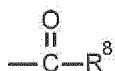
REIVINDICACIONES

1. Compuestos insaturados de fórmula general (I)



en la que

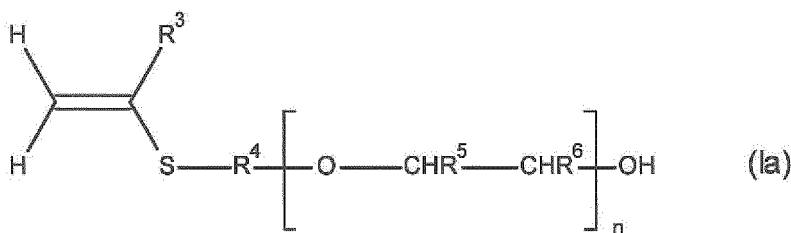
- 5 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ independientemente entre sí, siendo iguales o distintos, significan H, CH_3 ,
 R^4 significa alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ lineal o ramificado,
 R^5, R^6 independientemente entre sí, siendo iguales o distintos, significan H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{15}$,
 arilo, alquilo $-\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{20}$, alquenoilo $\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{20}$, pudiendo formar R^5 y R^6 también conjuntamente un
 alquileo $\text{C}_3\text{-C}_6$,
 10 R^7 independientemente entre sí, siendo iguales o distintos, significa H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,



R^8 significa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alquenoilo $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, y
 n significa un número entero de 2 a 200.

- 15 2. Compuestos insaturados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** R^4 representa un grupo alquileo $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^5, R^6 independientemente entre sí, siendo iguales o distintos representan un grupo seleccionado de H, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, alquilo $-\text{C}_3\text{-C}_{11}$, alquilo $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$, fenilo, alquilo $-\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{10}$, alquenoilo $\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{10}$, R^7 representa H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y n representa de 5 a 140.

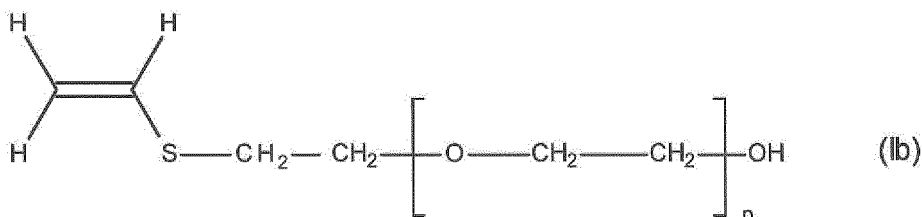
- 20 3. Compuestos insaturados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** se trata de compuestos insaturados (Ia),



en la que

- 25 R^3 representa H o metilo,
 R^4 representa un grupo alquileo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado,
 R^5, R^6 independientemente entre sí representan H, metilo o etilo, con la condición de que la suma de los átomos de carbono en los restos R^5 y R^6 por grupo alcoxi asciende en cada caso a de 0 a 2, y
 n representa de 5 a 160.

4. Compuestos insaturados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** se trata de compuestos insaturados (Ib),



representando n de 20 a 140.

5. Compuestos insaturados de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizados porque** n representa de 20 a 30.

6. Mezclas, que contienen compuestos de fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1.

7. Polímeros, que contienen como monómeros compuestos de fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1.

5 8. Polímeros de acuerdo con la reivindicación 7, que contienen como monómeros compuestos de fórmula general (Ia) de acuerdo con la reivindicación 3.

9. Polímeros de acuerdo con la reivindicación 7, que contienen como monómeros compuestos de fórmula general (Ib) de acuerdo con la reivindicación 4.

10 10. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** al menos un monómero adicional distinto de los compuestos de fórmula general (I), (Ib) o (Ic) está contenido en el polímero.

11. Polímero de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** en el caso del monómero adicional se trata de al menos un monómero monoetilenamente insaturado.

15 12. Polímero de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** en el caso de los monómeros monoetilenamente insaturados se trata de monómeros que comprenden grupos ácidos, pudiendo estar neutralizados los grupos ácidos también total o parcialmente.

13. Polímero de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** en el caso de los grupos ácidos se trata de grupos seleccionados de los grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosfónico.

20 14. Polímero de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el polímero comprende al menos un monómero con grupos de ácido carboxílico seleccionados del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico o ácido metilenomalónico o sales de los mismos.

25 15. Polímero de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el polímero comprende al menos un monómero con grupos de ácido fosfórico o fosfónico seleccionados del grupo de ácido vinilfosfónico, ésteres de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o de hidroxibutilo con ácido (poli)fosfórico, éster monovinílico de ácido fosfórico, ácido alilfosfónico, éster monoalílico de ácido fosfórico, ácido 3-butenilfosfónico, (mono-3-butenil)éster de ácido fosfórico, mono-(4-viniloxibutil)éster de ácido fosfórico, mono-(-2-hidroxi-3-viniloxi-propil)éster de ácido fosfórico, mono-(1-fosfonoximetil-2-viniloxi-etil)-éster de ácido fosfórico, mono-(3-aliloxi-2-hidroxi-propil)éster de ácido fosfórico, mono-2-(aliloxi-1-fosfonoximetil-etil)éster de ácido fosfórico, 2-hidroxi-4-viniloximetil-1,3,2-dioxafosfol, 2-hidroxi-4-aliloximetil-1,3,2-dioxafosfol o sales de los mismos.

35 16. Polímero de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el polímero comprende al menos un monómero con grupos de ácido sulfónico seleccionados del grupo de ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidometildodecilsulfónico, ácido 2-(met)acriloxietanosulfónico, ácido 3-(met)acriloxipropanosulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido vinilbencenosulfónico, ácido viniltoluenosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico o sales de los mismos.

40 17. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** como al menos un monómero monoetilenamente insaturado están contenidos estireno, butadieno, metacrilato de metilo, (met)acrilato, acrilato de etilo, maleato de dibutilo, acrilato de metil-alfa-ciano, acrilnitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, (anhídrido de) ácido maleico, ácido itacónico, ácido vinilfosfónico, N-vinilpirrolidona, cloruro de N,N-dimetil-N,N-dialilamonio, acrilamida, vinilimidazol, alcohol vinílico, acetato de vinilo, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico, alcoxilato de (iso)prenilo, alcoxilato de (met)alilo o alcoxilato de éter de hidroxibutivinilo.

18. Polímero de acuerdo con la reivindicación 17, estando contenidos como al menos un monómero monoetilenamente insaturado ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato, (anhídrido de) ácido maleico, alcoxilato de (iso)prenilo, alcoxilato de (met)alilo o alcoxilato de éter de hidroxibutivinilo.

45 19. Polímero de acuerdo con la reivindicación 18, no estando presentes monómeros adicionales aparte de compuestos insaturados de fórmula general (I), ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato, (anhídrido de) ácido maleico, alcoxilato de (iso)prenilo, alcoxilato de (met)alilo o alcoxilato de éter de hidroxibutivinilo.

50 20. Polímero de acuerdo con la reivindicación 17, no estando contenidos monómeros adicionales aparte de compuestos insaturados de fórmula general (I) y ácido acrílico y ácido metacrílico o ácido acrílico y (anhídrido de) ácido maleico o ácido metacrílico y (anhídrido de) ácido maleico.

21. Polímero de acuerdo con la reivindicación 20, no estando presentes monómeros adicionales aparte de compuestos insaturados de fórmula general (I), ácido acrílico, ácido metacrílico y (anhídrido de) ácido maleico.

22. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 21, **caracterizado porque** están contenidos del 5 al 99,9 % en peso de compuestos insaturados de fórmulas generales (I), (Ia) o (Ib) referido a la cantidad total de monómeros en el polímero.
- 5 23. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 21, caracterizado porque están contenidos del 5 al 99,9 % en peso de compuestos insaturados de fórmula general (I) y del 95 al 0,1 % en peso de monómeros adicionales monoetilenamente insaturados en cada caso referido a la cantidad total de monómeros.
- 10 24. Polímero de acuerdo con la reivindicación 18, estando contenidos del 5 al 99,9 % en peso de compuestos insaturados de fórmula general (I) y en total del 95 al 0,1 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato, (anhídrido de) ácido maleico, alcoxilato de (iso)prenilo, alcoxilato de (met)alilo o alcoxilato de éter de hidroxibutilvinilo, en cada caso referido a la cantidad total de monómeros.
25. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 24, **caracterizado porque** el peso molecular M_n numérico medio de los polímeros asciende a de 1000 g/mol a 1000000 g/mol.
26. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 24, **caracterizado porque** el peso molecular M_n numérico medio de los polímeros asciende a de 5000 g/mol a 100000 g/mol.
- 15 27. Procedimiento para la preparación de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 26, **caracterizado porque** se polimerizan radicalmente compuestos insaturados (I) así como opcionalmente al menos un monómero adicional.
- 20 28. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, **caracterizado porque** se trata de una copolimerización en la que se polimerizan radicalmente compuestos insaturados (I) así como al menos un monómero adicional monoetilenamente insaturado.
29. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, **caracterizado porque** en el caso de los monómeros monoetilenamente insaturados se trata de monómeros que comprenden grupos ácidos, pudiendo estar neutralizados los grupos ácidos también total o parcialmente.
- 25 30. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 27 a 29, **caracterizado porque** se trata de compuestos insaturados (Ia).
31. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 27 a 29, **caracterizado porque** se trata de compuestos insaturados (Ib).
32. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 27 a 31, **caracterizado porque** se realiza la polimerización radical en solución acuosa.
- 30 33. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 32, **caracterizado porque** el valor de pH asciende en el transcurso de la polimerización a de 1 a 6.
34. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 32, **caracterizado porque** el valor de pH asciende en el transcurso de la polimerización a de 1 a 3.
- 35 35. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 28 a 34, **caracterizado porque** se realiza la polimerización radical disponiéndose una parte de los compuestos insaturados (I), (Ia) o (Ib), una parte de los monómeros adicionales así como una parte de un iniciador de polimerización en un reactor y dosificándose gradualmente en el reactor de polimerización las cantidades que quedan de los compuestos insaturados (I), (Ia) o (Ib), de los monómeros adicionales así como del iniciador de polimerización.
- 40 36. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 35, **caracterizado porque** la cantidad de los monómeros dispuestos no excede el 25 % en peso de la cantidad total de los monómeros.
37. Uso de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 26 como aditivos de cemento, ayuda de molienda en la fabricación de cemento, plastificantes de hormigón, sustancias aditivas para aglutinantes hidráulicos, plastificantes reactivos para la fabricación de plásticos, caucho o látex, espesantes asociativos, antioxidantes o para la preparación de polietersiloxanos.
- 45 38. Mezclas que contienen polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 26.