

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 696 539**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01) **C08F 290/06** (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) **C08L 33/02** (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01)
C08F 220/08 (2006.01)
C08F 220/64 (2006.01)
C08F 220/66 (2006.01)
C08F 222/02 (2006.01)
C08F 222/04 (2006.01)
C08F 222/06 (2006.01)
C08F 222/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2009 PCT/EP2009/050260**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2009 WO09100956**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2009 E 09709722 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2242732**

54 Título: **Procedimiento de funcionamiento continuo para la preparación de copolímeros**

30 Prioridad:

13.02.2008 EP 08101598

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

16.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHWEDE, CHRISTIAN;
VIERLE, MARIO;
MANGEL, TIMO;
ALBRECHT, GERHARD;
HERZOG, VOLKER y
ARLT, KLAUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 696 539 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de funcionamiento continuo para la preparación de copolímeros

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un copolímero.

Se sabe que a suspensiones acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas en forma de polvo, tal como arcillas, harina de silicato, creta, hollín, harina de roca y aglutinantes hidráulicos se añaden para la mejora de su procesabilidad, es decir capacidad de amasado, capacidad de esparcimiento, capacidad de pulverización, capacidad de bombeo o capacidad de flujo, con frecuencia aditivos en forma de agentes dispersantes. Los aditivos de este tipo pueden fracturar aglomerados de sólidos, dispersar las partículas formadas y mejorar de esta manera la procesabilidad. Este efecto se aprovecha en particular también de manera dirigida en la preparación de mezclas de material de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos tal como cemento, cal, yeso o anhídrido.

Para transformar estas mezclas de material de construcción a base de los aglutinantes mencionados en una forma lista para su uso, que puede procesarse, es necesario por regla general esencialmente más agua de amasado que lo que sería necesario para el siguiente proceso de hidratación o bien de curado. La proporción de cavidades formadas por el agua en exceso, que se evapora posteriormente en el cuerpo de hormigón conduce a resistencias y estabilidades mecánicas significativamente empeoradas.

Para reducir esta proporción de agua en exceso con una consistencia de procesamiento predeterminada y/o para mejorar la procesabilidad con una relación de agua/aglutinante predeterminada se usan aditivos que se designan en general como agentes de reducción de agua o agentes de flujo. Como agentes de este tipo se usan en la práctica en particular copolímeros que se preparan mediante copolimerización por radicales de monómeros de ácido con macromonómeros de poliéter. Habitualmente se realiza la copolimerización o bien en el modo de conducción discontinuo o en el modo de conducción semicontinuo.

El documento EP 1 690 877 A1 describe un procedimiento para la preparación de un aditivo para cemento, en el que se copolimerizan un monómero a base de polialquilenglicoléter insaturado (A) y un monómero orgánico insaturado (B). El monómero a base de polialquilenglicoléter insaturado (A) se proporciona previamente en el reactor y se añade a esto el monómero orgánico insaturado (B), modificándose la velocidad de adición del monómero (B) al menos una vez.

El documento EP-B-1 218 427 describe un procedimiento de preparación continuo para dichos copolímeros que deben mostrar como agentes de flujo/agentes de reducción de agua un mejor rendimiento que los correspondientes copolímeros que se habían preparado con el modo de funcionamiento discontinuo o bien semi-continuo. De acuerdo con el procedimiento de preparación continuo descrito en el documento EP-B-1 218 427 se prepara en primer lugar un flujo de monómeros que contiene por un lado un monómero de ácido y por otro lado un macromonómero de poliéter. Este flujo de monómeros generado previamente, que contiene monómero de ácido y macromonómero de poliéter se polimeriza con un flujo de iniciador en una zona de reacción, retirándose finalmente un flujo de polímero de la zona de reacción.

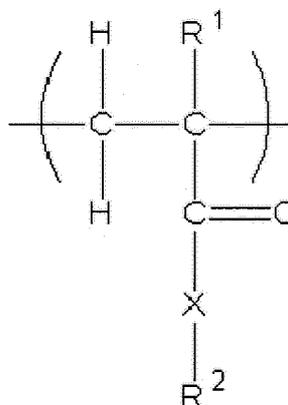
Pudo determinarse que la mezcla previa del monómero de ácido y del macromonómero de poliéter, realizada para la preparación del flujo de monómeros tiene inconvenientes. Esto se fundamenta entre otras cosas debido a que en el flujo de monómeros el monómero de ácido y el macromonómero de poliéter contraen entre sí reacciones secundarias indeseadas. Por ejemplo, el macromonómero de poliéter "hidroxivinilbutiléter etoxilado" muestra junto con el monómero de ácido "ácido acrílico" por debajo de un valor de pH de aprox. 7 (se refiere a las condiciones de polimerización subyacentes) considerables reacciones secundarias de hidrólisis. Se ha mostrado que las reacciones secundarias como resultado empeoran claramente la calidad del agente dispersante de copolímero obtenido. Además requiere la generación del flujo de monómeros en la práctica a escala técnica la facilitación de un dispositivo de mezclado previo eficaz, que mezcle íntimamente entre sí el monómero de ácido así como el macromonómero de poliéter ya antes de la introducción del iniciador.

El objetivo en el que se basa la presente invención es por consiguiente facilitar un procedimiento económico para la preparación de copolímeros, que muestren como agentes dispersantes para aglutinantes hidráulicos, especialmente como agentes de flujo/agentes de reducción de agua, un buen rendimiento.

La solución de este objetivo es un procedimiento para la preparación de un copolímero en modo de funcionamiento continuo en un dispositivo de polimerización, que contiene un reactor de polimerización que presenta conducciones de alimentación así como una salida, en el que por las conducciones de alimentación se introducen iniciador de polimerización radicalario así como monómero de ácido y macromonómero de poliéter como sustancias de partida monoméricas en el reactor de polimerización, encontrándose en el reactor de polimerización iniciador, sustancias de partida monoméricas, así como composición de reacción que contiene copolímero calentados hasta de -20 a +120 °C, descargándose la composición de reacción que contiene copolímero por la salida del reactor de polimerización, en el que la introducción del macromonómero de poliéter en el reactor de polimerización se realiza de manera separada de la del monómero de ácido de manera que el macromonómero de poliéter se mezcla en el reactor de polimerización con el iniciador, sustancias de partida monoméricas así como composición de reacción que contiene copolímero y a este respecto entra en contacto por primera vez con el monómero de ácido.

- Como monómero de ácido debe entenderse monómeros que pueden copolimerizarse por radicales, que presentan al menos un doble enlace de carbono, que contienen al menos una función ácido y reaccionan en el medio acuoso como ácido. Además debe entenderse como monómero de ácido también monómeros que pueden copolimerizarse por radicales, que presentan al menos un dobles enlace de carbono, que debido a la reacción de hidrólisis forman en el medio acuoso al menos una función ácido y reaccionan en el medio acuoso como ácido (ejemplo: anhídrido maleico). Los macromonómeros de poliéter en el sentido de la presente invención son compuestos que pueden copolimerizarse por radicales con al menos un doble enlace de carbono, que presentan al menos dos átomos de oxígeno de éter y concretamente con la condición de que las unidades estructurales de macromonómero de poliéter contenidas en el copolímero presenten cadenas laterales, que contengan al menos dos átomos de oxígeno de éter.
- Es esencial en el procedimiento descrito anteriormente que el monómero de ácido entré en contacto por primera vez en el reactor de polimerización con el macromonómero de poliéter y concretamente en presencia del iniciador de la polimerización. Esto significa que se evitan reacciones secundarias entre el monómero de ácido y el macromonómero de poliéter antes de la copolimerización, dado que la primera puesta en contacto de monómero de ácido y macromonómero de poliéter se realiza en presencia del iniciador de la polimerización en condiciones de polimerización. De esta manera pueden suprimirse de manera múltiple en medida considerable reacciones secundarias indeseadas (por ejemplo reacciones de hidrólisis) entre el monómero de ácido y el macromonómero de poliéter. Los agentes de flujo de copolímero obtenidos que se preparan con el procedimiento de acuerdo con la invención muestran un buen rendimiento como agentes de flujo/agentes de reducción de agua, o bien como agentes de dispersión para aglutinantes hidráulicos.
- Otra ventaja esencial del procedimiento de acuerdo con la invención se basa en que no es necesario ningún dispositivo para el mezclado previo del monómero de ácido con el macromonómero de poliéter, cuya facilitación significaría en particular para la escala industrial un gasto económico significativo. En el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza el mezclado de los dos monómeros, por el contrario, en la composición de reacción, por ejemplo con ayuda de un dispositivo agitador, con el que está equipado con frecuencia el reactor de polimerización.
- En una forma de realización preferente de la invención se hace reaccionar el monómero de ácido mediante polimerización y debido a ello se genera una unidad estructural en el copolímero que es de acuerdo con una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

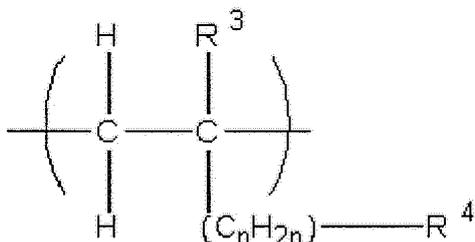
(Ia)



con

- R¹ iguales o distintos (es decir dentro del copolímero sustituidos o bien de manera igual o distinta) así como representados por H y/ o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado (preferentemente H o CH₃);
- X iguales o distintos así como representados por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 (preferentemente NH-C₄H₈) y/o por una unidad no presente (es decir que -X no está presente);
- R² iguales o distintos así como representados por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H sustituido en para, o en el caso de que X sea una unidad no presente, R² se representa por OH;

(Ib)



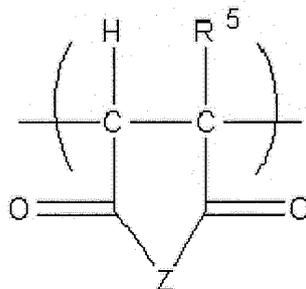
con

R³ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado (preferentemente CH₃);

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

R⁴ iguales o distintos así como representados por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H que se encuentra sustituido en para;

(Ic)

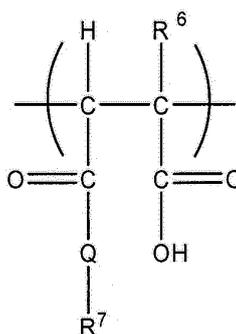


con

10 R⁵ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado (preferentemente H);

Z iguales o distintos así como representados por O y/o NH;

(Id)



con

15 R⁶ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado (preferentemente H);

Q iguales o distintos así como representados por NH y/o O;

20 R⁷ iguales o distintos así como representados por H, (CₙH₂ₙ)-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (CₙH₂ₙ)-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (CₙH₂ₙ)-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (CₙH₂ₙ)-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (CₘH₂ₘ)ₑ-O-(A'O)ₐ-R⁹ con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = CₓH₂ₓ con x' = 2, 3, 4 o 5 (preferentemente x' = 2) y/o CH₂C(C₆H₅)H-, α = un número entero de 1 a 350 (preferentemente α = 15 -200) con R⁹ igual o distinto así como representado por un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado (preferentemente CH₃).

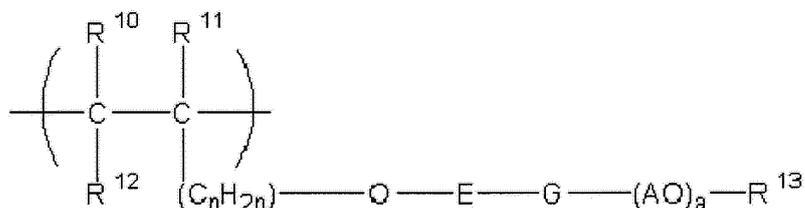
Con respecto a R², R⁴ y R⁷ en las fórmulas estructurales Ia, Ib y Id ha de mencionarse que las correspondientes funciones ácido, en particular en caso de adición de bases, (en el polímero) pueden encontrarse desprotonadas (formación de sal).

5 El modo de expresión usado anteriormente y a continuación "igual o distinto" debe significar en cada caso constancia o variabilidad dentro del copolímero generado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

En la práctica se usa como monómero de ácido con frecuencia ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, un semiéster del ácido maleico o una mezcla de varios de estos componentes.

10 En una forma de realización preferente de la invención se hace reaccionar el macromonómero de poliéter mediante polimerización y debido a ello se genera una unidad estructural en el copolímero que es de acuerdo con una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



con

R¹⁰, R¹¹ así como R¹² en cada caso iguales o distintos e independientemente entre sí representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado (preferentemente H y/o CH₃);

15 E iguales o distintos así como representados por un grupo alqueno C₁-C₆ no ramificado o ramificado (C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ o C₆ concretamente en cada caso normalmente, sin embargo preferentemente C₂ y C₄), un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ que se encuentra sustituido en orto, meta o para y/o una unidad no presente (es decir que -E no está presente);

20 G iguales o distintos así como representados por O, NH y/o CO-NH con la condición de que en el caso de que E sea una unidad no presente, G se encuentra también como una unidad no presente (es decir que -G no está presente);

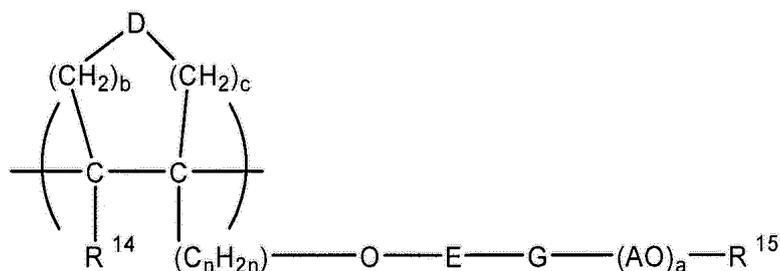
A iguales o distintos así como representados por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferentemente x = 2) y/o CH₂CH(C₆H₅);

n iguales o distintos así como representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

25 a iguales o distintos así como representados por un número entero de 2 a 350 (preferentemente 10 - 200);

R¹³ iguales o distintos así como representados por H, un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃ (preferentemente H, CH₃);

(IIb)



con

30 R¹⁴ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado (preferentemente H);

E iguales o distintos así como representados por un grupo alqueno C₁-C₆ no ramificado o ramificado (preferentemente C₂H₄), un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ que se encuentra sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente (es decir -E no está presente);

G iguales o distintos así como representados por una unidad no presente, O, NH y/o CO-NH con la condición de que en el caso de que E sea una unidad no presente, G también se encuentra como una unidad no presente (es decir -G no está presente);

5 A iguales o distintos así como representados por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 (preferentemente $x = 2$) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n iguales o distintos así como representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

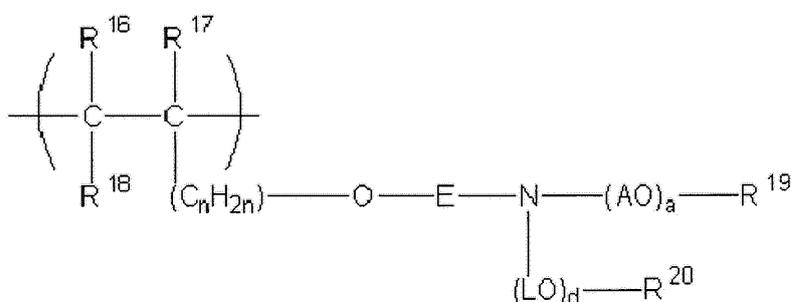
a iguales o distintos así como representados por un número entero de 2 a 350 (preferentemente 10 - 200);

10 D iguales o distintos así como representados por una unidad no presente (es decir -D no está presente), NH y/o O, con la condición de que en el caso de que D sea una unidad no presente: $b = 0, 1, 2, 3$ o 4 así como $c = 0, 1, 2, 3$ o 4, en el que $b + c = 3$ o 4, y

con la condición de que cuando D sea NH y/o O: $b = 0, 1, 2$ o 3, $c = 0, 1, 2$ o 3, en el que $b + c = 2$ o 3;

R^{15} iguales o distintos así como representados por H, un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado, $CO-NH_2$, y/o $COCH_3$ (preferentemente H);

(IIc)



15 con

R^{16} , R^{17} así como R^{18} en cada caso iguales o distintos e independientemente entre sí representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado (preferentemente H y/o CH_3);

20 E iguales o distintos así como representados por un grupo alqueno C_1-C_6 no ramificado o ramificado (preferentemente C_2H_4 o C_4H_8), un grupo ciclohexilo, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 que se encuentra sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente (es decir -E no está presente);

A iguales o distintos así como representados por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 (preferentemente $x = 2$) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n iguales o distintos así como representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

25 L iguales o distintos así como representados por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 (preferentemente $x = 2$) y/o $CH_2-CH(C_6H_5)$;

a iguales o distintos así como representados por un número entero de 2 a 350 (preferentemente 10 - 200);

d iguales o distintos así como representados por un número entero de 1 a 350 (preferentemente 10 - 200);

R^{19} iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado (preferentemente H),

30 R^{20} iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado (preferentemente H).

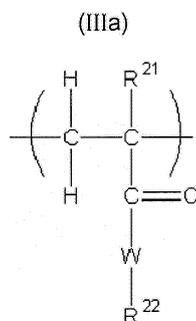
35 En general puede decirse que las cadenas laterales de poli-alcoxi (AO)_a de los macromonómeros de poliéter son concretamente en la mayoría de los casos cadenas laterales de poli-etoxi puras, encontrándose sin embargo no raras veces también cadenas laterales de poli-alcoxi mixtas, en particular aquellas que contienen tanto grupos propoxi como también grupos etoxi.

En la práctica se usa con frecuencia como macromonómero de poliéter isoprenol alcoxilado (3-metil-3-buten-1-ol alcoxilado) y/o hidroxibutylviniléter alcoxilado y/o alcohol (met)alílico alcoxilado (alcohol alílico preferentemente frente a alcohol metalílico) con normalmente en cada caso un número promedio aritméticamente de grupos oxialqueno de

4 a 350. Se prefiere especialmente hidroxibutilviniléter alcoxilado.

Además del monómero de ácido y del macromonómero de poliéter pueden usarse aún otros tipos de monómeros. Éste se hace reaccionar entonces por regla general en la práctica de modo que como sustancia de partida monomérica se introduce un compuesto vinílicamente insaturado en el reactor de polimerización, que se hace reaccionar mediante polimerización y debido a ello se genera una unidad estructural en el copolímero que se encuentra de acuerdo con las fórmulas generales (IIIa) y/o (IIIb)

5



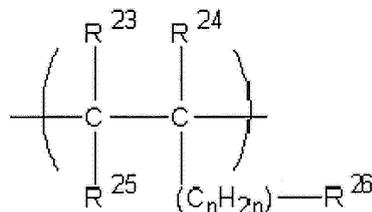
con

10 R^{21} iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado (preferentemente H o CH_3);

W iguales o distintos así como representados por O y/o NH;

R^{22} iguales o distintos así como representados por un grupo monohidroalquilo C_1 - C_5 ramificado o no ramificado (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 o C_5 es concretamente en cada caso normalmente, preferentemente es sin embargo C_2 y/o C_3);

(IIIb)



15

con

R^{23} , R^{24} y R^{25} en cada caso iguales o distintos así como en cada caso independientemente representados por H y/o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado (preferentemente H y/o CH_3);

n iguales o distintos así como representados por 0, 1, 2, 3 y/o 4;

20 R^{26} iguales o distintos así como representados por (C_6H_5) , OH y/o $OCOCH_3$.

Los monómeros típicos, que generan mediante polimerización las unidades estructurales (IIIa) o (IIIb), son por ejemplo acrilato 2-hidroxipropilo, isoprenol o alcohol alílico. Como otro monómero típico podría mencionarse en este contexto aún hidroxibutilviniléter.

25 Normalmente se genera en total al menos el 45 % en mol, preferentemente sin embargo al menos el 80 % en mol de todas las unidades estructurales del copolímero generado mediante el procedimiento mediante polimerización de monómero de ácido y macromonómero de poliéter.

30 En una forma de realización preferente se introduce tanto macromonómero de poliéter por mol de monómero de ácido en el reactor de polimerización que se ajusta en el copolímero formado una relación molar promedio aritméticamente de unidades estructurales de monómero de ácido con respecto a unidades estructurales de macromonómero de poliéter de 20 : 1 a 1 : 1, preferentemente de 12 : 1 a 1 : 1.

35 Por regla general se usa como iniciador de polimerización radicalario un iniciador redox. En la mayoría de los casos se selecciona entonces como iniciador redox el sistema $H_2O_2/FeSO_4$, preferentemente junto con un agente de reducción. Como agente de reducción se tienen en consideración sulfito de sodio, la sal de disodio del ácido 2-hidroxí-2-sulfonatoacético, la sal de disodio del ácido 2-hidroxí-2-sulfonatoacético, hidroximetanosulfonato de sodio, ácido ascórbico, ácido iso-ascórbico o mezclas de los mismos. Como el sistema de iniciador redox se tienen en

cuenta también otros sistemas, por ejemplo aquellos que se basan en hidroperóxido de terc-butilo, peroxodisulfato de amonio o potasio.

En una forma de realización menos preferente se introducen componentes iniciadores, por ejemplo H_2O_2 , y el macromonomero de poliéter en forma mezclada previamente en un flujo en el reactor de polimerización.

5 Básicamente pueden usarse sin embargo como iniciadores todos los compuestos que se descomponen en radicales bajo las condiciones de polimerización, tal como por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, compuestos azoicos y perfosfatos. En combinación de los agentes formadores de radicales con agentes de reducción adecuados se obtienen sistemas redox conocidos o bien catalizadores redox. Los agentes de reducción adecuados son por ejemplo sulfito de sodio, la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, hidroximetanosulfonato de sodio, ácido ascórbico, ácido iso-ascórbico, aminas tal como dietanolamina o trietanolamina, hidroxilamina o mezclas de los mismos. Convenientemente, con el uso de sistemas redox o bien catalizadores se usan adicionalmente sales solubles en agua de metales de transición tal como hierro, cobalto, níquel o plata, preferentemente se usan según esto sales de hierro.

15 En la mayoría de los casos se introduce un agente regulador de la cadena, que se encuentra preferentemente en forma disuelta, en el reactor de polimerización.

Las sustancias de partida monoméricas y/o el iniciador pueden introducirse en forma de sus soluciones acuosas en el reactor de polimerización.

Preferentemente se encuentra el reactor de polimerización como recipiente agitador accionado de manera continua.

20 Con frecuencia, el dispositivo de polimerización presenta aún al menos un reactor accionado de manera continua, conectado posteriormente al reactor de polimerización, en el que a través de la salida del reactor de polimerización se introduce la composición de reacción que contiene copolímero. En el reactor conectado posteriormente pueden introducirse entonces sustancias de partida monoméricas y/o componentes iniciadores.

25 A continuación se describirá en más detalle la invención por medio de ejemplos de realización. Para la ilustración de los ejemplos de realización muestra el dibujo en la figura 1 una estructura de instalación esquemática para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, así como en la figura 2 un correspondiente esquema de comparación para la realización de un procedimiento que no es de acuerdo con la invención.

Descripción del dispositivo de polimerización usado:

30 Un ejemplo de una instalación de producción típica diseñada a escala de laboratorio para la producción continua de los copolímeros descritos está representado de manera esquemática en la figura 1. La unidad de reacción está constituida por dos reactores de doble pared (1 y 1a), ambos equipados con dispositivos agitadores (2 y 2a) y motores (3 y 3a). El volumen total de los reactores asciende a $0,657 \text{ dm}^3$ (reactor 1) y $0,311 \text{ dm}^3$ (reactor 1a). Los reactores están unidos con una tubería (4).

35 El reactor (1) está conectado mediante alimentaciones con los recipientes de almacenamiento de los reactivos. Por medio de bombas conectadas de manera intermedia puede ajustarse un flujo de sustancia definido. La estructura de la instalación contiene los siguientes recipientes de almacenamiento (recipientes de vidrio que pueden cerrarse con dispositivo agitador magnético): (5) para el componente de viniléter (el macromonomero de poliéter); (6) para una solución de base acuosa para el ajuste del valor de pH requerido en la reacción, (7) para H_2O , (8) para el monómero de ácido 2-propenoico (ácido acrílico), (9) para el componente de transferencia de cadena, (10) para el primer componente iniciador, (11) para el segundo componente iniciador y (12) para el tercer componente iniciador. Los tubos de alimentación de los recipientes de almacenamiento (5.1, 6.1, 7.1, 8.1, 9.1, 10.1, 11.1 y 12.1) conducen a través de la cubierta del reactor hacia el reactor y el medio de reacción, seleccionándose la profundidad de penetración en el medio de reacción de modo que se realice la dosificación en una zona con alta eficacia de mezclado. Para garantizar el impedimento de una mezcla previa de monómero de ácido y macromonomero de poliéter se selecciona una distancia máxima de las alimentaciones 5.1 y 8.1 en el reactor. El reactor (1a) está conectado igualmente mediante alimentaciones (13.1 y 14.1) con los recipientes de almacenamiento (13) y (14) (volumen en cada caso $5,00 \text{ dm}^3$) para los reactivos. Igualmente por medio de bombas que se encuentran de manera intermedia puede ajustarse un flujo de sustancia definido. Además, la estructura de la instalación contiene los siguientes componentes: (13) para H_2O o una solución de base acuosa y (14) para el segundo componente iniciador. El reactor 1 y 1a contienen en cada caso aún un detector de la temperatura (15 y 15a).

Ejemplos de preparación:

Ejemplo 1: de acuerdo con la invención: Preparación de un polímero sin mezclado previo de los componentes monoméricos

55 El aparato se lava al inicio con agua y los reactores 1 y 1a se inundan con agua. En el recipiente de almacenamiento 5 se disponen $4,478 \text{ kg}$ de H_2O y se añaden con agitación $0,022 \text{ kg}$ de una solución acuosa de KOH (20 % en peso)

y como macromonómero de poliéter 4,500 kg de viniloxibutilpoli(óxido de etileno) con una masa molar promediada en número de 6000 g·mol⁻¹. La solución se agita hasta la disolución completa del viniloxibutilpoli(óxido de etileno). El recipiente de almacenamiento 6 se llena con 0,100 kg de una solución acuosa de KOH (20 % en peso), el recipiente de almacenamiento 7 con 0,100 kg de agua desionizada. En el recipiente de almacenamiento 8 se disponen 0,420 kg de H₂O y se introducen con agitación 0,280 kg del monómero de ácido 2-propenoico (ácido acrílico). El recipiente de almacenamiento 9 se llena con 0,500 kg de una solución al 8 % de 3-MPS (ácido 3-mercaptopropanoico), el recipiente de almacenamiento 10 con una solución al 5 % de H₂O₂. En el recipiente de almacenamiento 11 se disponen 0,235 kg de agua, se añaden con agitación 0,015 kg de Brüggolit® FF6 M (Brüggolit® FF6 M es una mezcla de sulfito de sodio, sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, que puede adquirirse por BrüggemannChemicalL. Brüggemann KG) y se agitan hasta la disolución completa. El recipiente de almacenamiento 12 se llena con 0,150 kg de una solución acuosa de FeSO₄·7H₂O (1,4 % en peso). El recipiente de almacenamiento 13 se llena con 0,100 kg de agua desionizada, el recipiente de almacenamiento 14 se llena con 0,150 kg de una solución de Brüggolit® FF6 M, que se preparó de manera análoga a la introducida en el recipiente de almacenamiento 11.

Al inicio de la reacción se arrancan los dos agitadores así como todas las bombas y se ajusta la temperatura del revestimiento de agua de refrigeración de modo que la temperatura del medio de reacción ascienda de manera constante a 15 °C. Los flujos de sustancia de los reactivos del recipiente de almacenamiento 5, 8 y 9 se ajustan de manera correspondiente de modo que la suma de los tiempos de permanencia promedio asciendan a 20 minutos en el reactor 1 y a 10 minutos en el reactor 1a. Los otros flujos de sustancias se ajustan tal como sigue: solución de KOH (recipiente de almacenamiento 6): 0,008 kg·h⁻¹; H₂O (recipiente de almacenamiento 7): 0,006 kg·h⁻¹; componentes iniciador 10, 11 y 12: 0,030 kg·h⁻¹; 0,036 kg·h⁻¹ y 0,020 kg·h⁻¹. Como flujos de sustancia de los reactivos en el reactor 1a se ajustan: H₂O (recipiente de almacenamiento 13): 0,006 kg·h⁻¹ y componente iniciador 2 (recipiente de almacenamiento 14): 0,006 kg·h⁻¹. Se garantiza que la introducción del macromonómero de poliéter en el reactor de polimerización se realice de manera separada de la del monómero de ácido de manera que el macromonómero de poliéter se mezcle en el reactor de polimerización con el iniciador, sustancias de partida monoméricas así como composición de reacción que contiene copolímero y a este respecto entre en contacto por primera vez con el monómero de ácido. Tras el ajuste de los flujos de sustancia se extrae en intervalos temporales, que corresponden a la suma de los tiempos de permanencia promedio de los reactores, en cada caso una muestra y se analiza por cromatografía de exclusión de tamaño. El estado estacionario del ensayo se consigue entonces cuando ya no se modifican la forma del diagrama de elución de cromatografía en gel (diagrama de CPG) y los valores promedio de masa molar determinados dependiendo del tiempo. Tras conseguir el estado estacionario se extrae una muestra representativa para las condiciones de ensayo (polímero 1) y se analiza por cromatografía de exclusión de tamaño y a partir de esto se determina la distribución de masa molar y sus valores promedio así como el rendimiento. Al final de la reacción se ajustan todos los flujos de sustancia a cero y se lava el aparato con agua.

Ejemplo de comparación 1: Preparación de un polímero con mezclado previo de los componentes monoméricos en un recipiente de almacenamiento así como dosificación desde este recipiente de almacenamiento

En el recipiente de almacenamiento 5 se prepara en primer lugar la solución de viniloxibutilenpoli(etilenglicol) (solución de viniloxibutilpoli(óxido de etileno)) descrita en el ejemplo 1 y a continuación se introduce mediante mezclado con agitación adicional la cantidad descrita en el ejemplo 1 de agua y ácido 2-propenoico en el recipiente de almacenamiento 5. Los flujos de sustancia se ajustan de manera análoga a lo descrito en el ejemplo 1. La realización del ensayo se realiza de manera análoga al ejemplo 1. Tras conseguir el estado estacionario del ensayo mediante un modo de procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1, se extrae una muestra (polímero 2) y se determina la distribución de masas molares, sus valores promedio así como el rendimiento por medio de cromatografía de exclusión de tamaño.

Ejemplo de comparación 2: Preparación de un polímero con mezclado previo de los componentes monoméricos por medio de una unidad de mezclado previo (calentada hasta 25 °C)

La instalación de la polimerización a escala de laboratorio se modifica mediante la incorporación de una unidad de mezclado previo (figura 2). La unidad de mezclado previo está constituida por un recipiente que puede calentarse mezclado por medio de dispositivo agitador (con un volumen de 0,55 dm³), que está equipado con dos alimentaciones para las soluciones acuosas que van a mezclarse y una conducción de descarga para la solución mezclada. Para ello se incorpora la unidad de mezclado previo en la alimentación 5.1 y adicionalmente sigue la alimentación 8.1 a la unidad de mezclado previo, de modo que los componentes monoméricos se mezclan entre sí y se dosifiquen por medio de una alimentación de manera conjunta en el reactor.

Los flujos de sustancia se ajustan de manera análoga a aquéllos descritos en el ejemplo 1. La realización de ensayo se realiza de manera análoga al ejemplo 1, ajustándose para la simulación de la temperatura ambiente una temperatura en la mezcladora previa de 25 °C. Tras conseguir el estado estacionario del ensayo mediante un modo de procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1, se extrae una muestra (polímero 3) y se determina la distribución de masas molares, sus valores promedio así como el rendimiento por medio de cromatografía de exclusión de tamaño.

Ejemplo de comparación 3: Preparación de un polímero con mezclado previo de los componentes monoméricos por medio de una unidad de mezclado previo (calentada hasta 35 °C)

5 La estructura de la instalación y la realización de la polimerización de manera análoga al ejemplo de comparación 2, calentándose la unidad de mezclado previo hasta 35 °C. Tras conseguir el estado estacionario del ensayo mediante un modo de procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1, se extrae una muestra (polímero 4) y se determina la distribución de masas molares, sus valores promedio así como el rendimiento por medio de cromatografía de exclusión de tamaño.

Análisis de los copolímeros del ejemplo 1 y los ejemplos de comparación 1 a 3:

10 Los polímeros del ejemplo 1 y los ejemplos de comparación 1 a 3 se analizan por medio de cromatografía de exclusión de tamaño con respecto a la masa molar promedio y el rendimiento (combinación de columnas: Suprema 1000 y Suprema 30 de la empresa PSS, Mainz; eluyente: solución acuosa de Na₂HPO₄ (0,03 mol/l) y 0,5 g/l de azida de sodio; volumen de inyección 50 µl; velocidad de flujo 0,8 ml/min). La calibración para la determinación de la masa molar promedio se realizó con patrón de poli(óxido de etileno) lineal. Como medida del rendimiento se normaliza el pico del copolímero con respecto a una altura relativa de 1 y se usa la altura del pico del oligómero que contiene macromonomero/PEG que no ha reaccionado como medida del contenido en monómero residual.

15 Pudieron determinarse los siguientes valores:

Nombre del polímero	Monómero residual / Altura relativa para el pico del polímero	$\bar{M}_w / g \cdot mol^{-1}$
Polímero 1 (de ejemplo 1)	0,40	41.800
Polímero 2 (del ejemplo de comparación 1)	2,25	10.700
Polímero 3 (del ejemplo de comparación 2)	0,82	34.000
Polímero 4 (del ejemplo de comparación 3)	1,30	26.000

20 Los polímeros 2, 3 y 4 preparados con mezclado previo de los monómeros muestran contenidos claramente más altos de oligómero que contiene macromonomero / polietilenglicol (PEG) que no ha reaccionado para dar el polímero que el polímero 1 que se preparó por medio de dosificación de acuerdo con la invención de los componentes en el reactor. Un mezclado previo de los componentes da como resultado por tanto evidentemente un grado de hidrólisis más alto y por consiguiente una reducción del rendimiento.

Ensayo de aplicación

25 Los polímeros 1 a 4 se someten a estudio para determinar sus propiedades como licuefactores de hormigón en un sistema de ensayo adecuado. Para ello se ajustan previamente todos los polímeros con una solución de NaOH en agua (20 % en peso) hasta un valor de pH de $6,5 \pm 0,2$ y se mezclan con cantidades bajas de un antiespumante convencional para el control del contenido en poros de aire.

30 Con la realización de los ensayos se mezclan en seco en primer lugar 6,00 kg de un cemento CEM I 52,5 R; 9,41 kg de arena de cuarzo y 19,17 kg de fundentes durante 30 segundos; se añaden 1,05 kg de agua y se mezclan durante otros 90 segundos. A continuación se añaden de nuevo 1,05 kg de agua y en cada caso 8,40·10⁻³ kg de polímero (que se basa en el contenido en sólido de polímero) y se mezclan durante otros 90 segundos (corresponde a una relación de agua/cemento de 0,35 y una dosificación de polímero del 0,14 % de sólido con respecto al peso inicial del cemento). A continuación se determina la medida de extensión de acuerdo con la norma DIN EN 12350-5 directamente tras la preparación así como tras 10 y 30 minutos. Se determinaron los siguientes valores:

Polímero	Medida de extensión / cm			Observación
	Tras preparación	10 minutos	30 minutos	
Polímero 1	48,5	39	33,5	en 30 minutos ya no puede procesarse
Polímero 2	37	34	-	
Polímero 3	37,5	31	-	
Polímero 4	33,5	33	-	

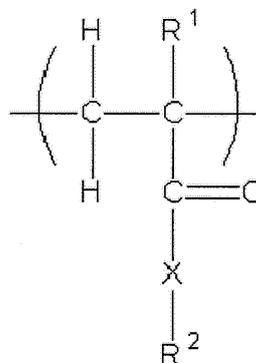
35 El polímero 1 preparado de acuerdo con la invención muestra con igual dosificación una acción de fluidificación claramente mejor directamente tras la preparación del hormigón que los polímeros 2, 3 y 4 preparados con mezclado previo. Además, éste presenta un mantenimiento de la consistencia claramente mejor. El hormigón que se preparó usando los polímeros 2, 3 y 4 ya no puede procesarse tras 30 minutos. Por consiguiente, la preparación de los polímeros de acuerdo con la invención conduce a polímeros con propiedades de aplicación claramente mejores.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un copolímero en modo de funcionamiento continuo en un dispositivo de polimerización, que contiene un reactor de polimerización que presenta conducciones de alimentación así como una salida, en el que por las conducciones de alimentación se introducen en el reactor de polimerización un iniciador de polimerización radicalario así como un monómero de ácido y un macromonómero de poliéter como sustancias de partida monoméricas, encontrándose en el reactor de polimerización iniciador, sustancias de partida monoméricas así como una composición de reacción que contiene copolímero calentados hasta de -20 a +120 °C, descargándose la composición de reacción que contiene copolímero por la salida del reactor de polimerización, en donde la introducción del macromonómero de poliéter en el reactor de polimerización se realiza de manera separada de la del monómero de ácido de manera que el macromonómero de poliéter se mezcla en el reactor de polimerización con el iniciador, las sustancias de partida monoméricas así como la composición de reacción que contiene copolímero y con ello entra en contacto por primera vez con el monómero de ácido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el monómero de ácido se hace reaccionar mediante polimerización y debido a ello se genera una unidad estructural en el copolímero que es de acuerdo con una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

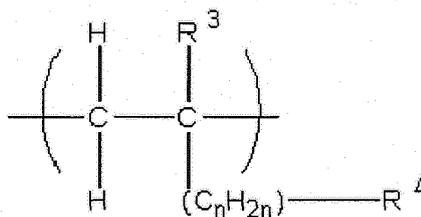
(Ia)



con

R¹ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;
 X iguales o distintos así como representados por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o por una unidad no presente;
 R² iguales o distintos así como representados por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H sustituido en posición para, o en el caso de que X sea una unidad no presente, R² se representa mediante OH;

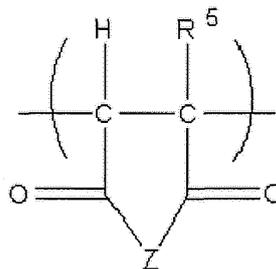
(Ib)



con

R³ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;
 n = 0, 1, 2, 3 o 4
 R⁴ iguales o distintos así como representados por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H que se encuentra sustituido en posición para;

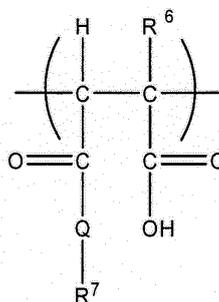
(Ic)



con

R⁵ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;
Z iguales o distintos así como representados por O y/o NH;

(Id)



5

con

R⁶ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

Q iguales o distintos así como representados por NH y/u O;

10

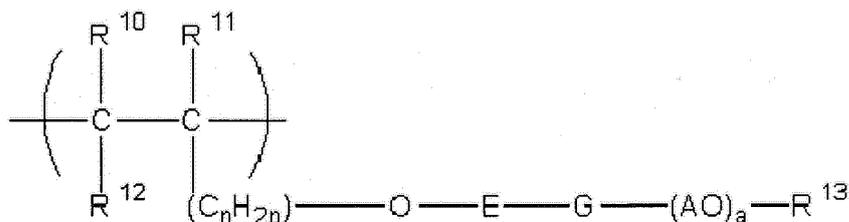
R⁷ iguales o distintos así como representados por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₅H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹ con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = C_xH_{2x} con x' = 2, 3, 4 o 5 y/o CH₂C(C₆H₅)H-, α = un número entero de 1 a 350 con R⁹ iguales o distintos así como representados por un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado.

15

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como monómero de ácido se usa ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, un semiéster del ácido maleico o una mezcla de varios de estos componentes.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el macromonómero de poliéter se hace reaccionar mediante polimerización y debido a ello se genera una unidad estructural en el copolímero que es de acuerdo con una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



20

con

R¹⁰, R¹¹ así como R¹² en cada caso iguales o distintos e independientemente entre sí representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

25

E iguales o distintos así como representados por un grupo alquileno C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ que se encuentra sustituido en posiciones orto, meta o para y/o una unidad no presente;

G iguales o distintos así como representados por O, NH y/o CO-NH con la condición de que en el caso de que E sea una unidad no presente, G se encuentra también como una unidad no presente;

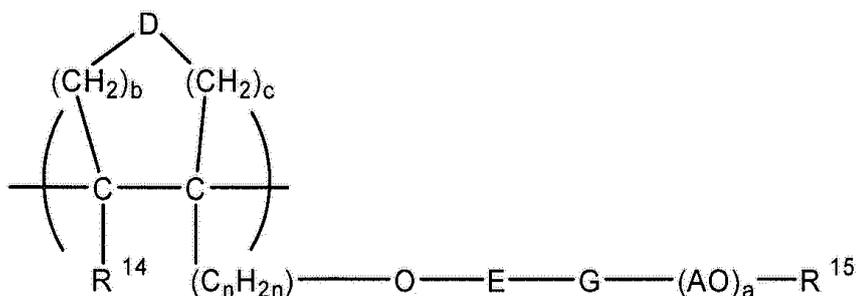
A iguales o distintos así como representados por C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ y/o 5 (preferentemente $x = 2$) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

5 n iguales o distintos así como representados por $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

a iguales o distintos así como representados por un número entero de 2 a 350 (preferentemente $10 - 200$);

R^{13} iguales o distintos así como representados por H, un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado, $CO-NH_2$, y/o $COCH_3$;

(IIb)



10 con

R^{14} iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado;

E iguales o distintos así como representados por un grupo alquileo C_1-C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 que se encuentra sustituido en posiciones orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

15 G iguales o distintos así como representados por una unidad no presente, O, NH y/o CO-NH con la condición de que en el caso de que E sea una unidad no presente, G se encuentra también como una unidad no presente;

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

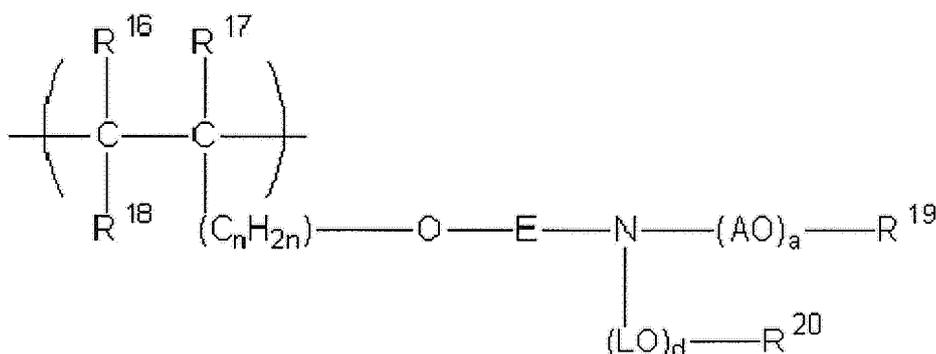
n iguales o distintos así como representados por $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5

a iguales o distintos así como representados por un número entero de 2 a 350 ;

20 D iguales o distintos así como representados por una unidad no presente, NH y/u O, con la condición de que en el caso de que D sea una unidad no presente: $b = 0, 1, 2, 3$ o 4 así como $c = 0, 1, 2, 3$ o 4 , en donde $b + c = 3$ o 4 , y con la condición de que cuando D es NH y/u O: $b = 0, 1, 2$ o 3 , $c = 0, 1, 2$ o 3 , en donde $b + c = 2$ o 3 ;

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

(IIc)



25

con

R^{16} , R^{17} así como R^{18} en cada caso iguales o distintos e independientemente entre sí representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado;

30 E iguales o distintos así como representados por un grupo alquileo C_1-C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 que se encuentra sustituido en las posiciones orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

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

n iguales o distintos así como representados por $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

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

35 a iguales o distintos así como representados por un número entero de 2 a 350 ;

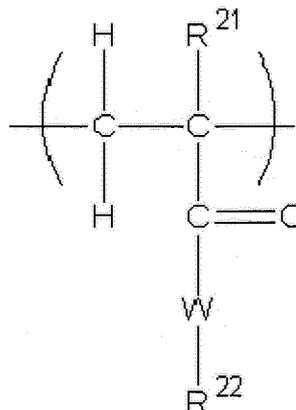
d iguales o distintos así como representados por un número entero de 1 a 350 ;

R¹⁹ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado,
R²⁰ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como macromonómero de poliéter se usan isoprenol alcoxilado y/o hidroxibutilviniléter alcoxilado y/o alcohol (met)alílico alcoxilado con preferentemente en cada caso un número aritméticamente promedio de grupos oxialquilenos de 4 a 350.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como sustancia de partida monomérica se introduce un compuesto vinílicamente insaturado en el reactor de polimerización, que se hace reaccionar mediante polimerización y debido a ello se genera una unidad estructural en el copolímero que se encuentra de acuerdo con las fórmulas generales (IIIa) y/o (IIIb)

(IIIa)

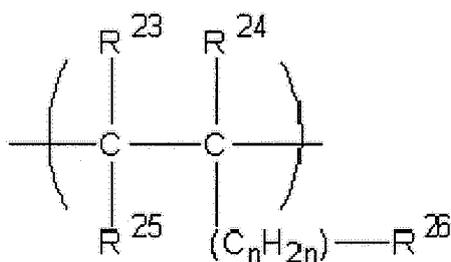


10

con

R²¹ iguales o distintos así como representados por H y/o un grupo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;
W iguales o distintos así como representados por O y/o NH;
R²² iguales o distintos así como representados por un grupo monohidroalquilo C₁-C₅ ramificado o no ramificado;

(IIIb)



15

con

R²³, R²⁴ y R²⁵ en cada caso iguales o distintos así como en cada caso independientemente representados por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;
n iguales o distintos así como representados por 0, 1, 2, 3 y/o 4;
R²⁶ iguales o distintos así como representados por (C₆H₅), OH y/o -COCH₃.

20

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como iniciador de polimerización radicalario se usa un iniciador redox.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** como iniciador redox se selecciona el sistema H₂O₂/FeSO₄ que se usa junto con un agente de reducción.

25

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** como agente de reducción se usan sulfito de sodio, la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, hidroximetanosulfonato de sodio, ácido ascórbico, ácido iso-ascórbico o mezclas de los mismos.

30

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** se introduce tanto macromonómero de poliéter por mol de monómero de ácido en el reactor de polimerización que se ajusta en el copolímero formado una relación molar aritméticamente media de unidades estructurales de monómero de ácido con

respecto a unidades estructurales de macromonómero de poliéter de 20:1 a 1:1, preferentemente de 12:1 a 1:1.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** se genera en total al menos el 45 % en moles, preferentemente sin embargo al menos el 80 % en moles de todas las unidades estructurales del copolímero mediante polimerización de monómero de ácido y macromonómero de poliéter.
- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** un agente regulador de la cadena, que se encuentra preferentemente en forma disuelta, se introduce en el reactor de polimerización.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** las sustancias de partida monoméricas y/o el iniciador se introducen en forma de sus soluciones acuosas en el reactor de polimerización.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el reactor de polimerización se encuentra como recipiente agitador accionado de manera continua.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** el dispositivo de polimerización presenta además al menos un reactor accionado de manera continua, conectado posteriormente al reactor de polimerización, en el que a través de la salida del reactor de polimerización se introduce la composición de reacción que contiene copolímero.
- 15 16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado porque** en el reactor conectado posteriormente se introducen las sustancias de partida monoméricas y/o los componentes iniciadores.

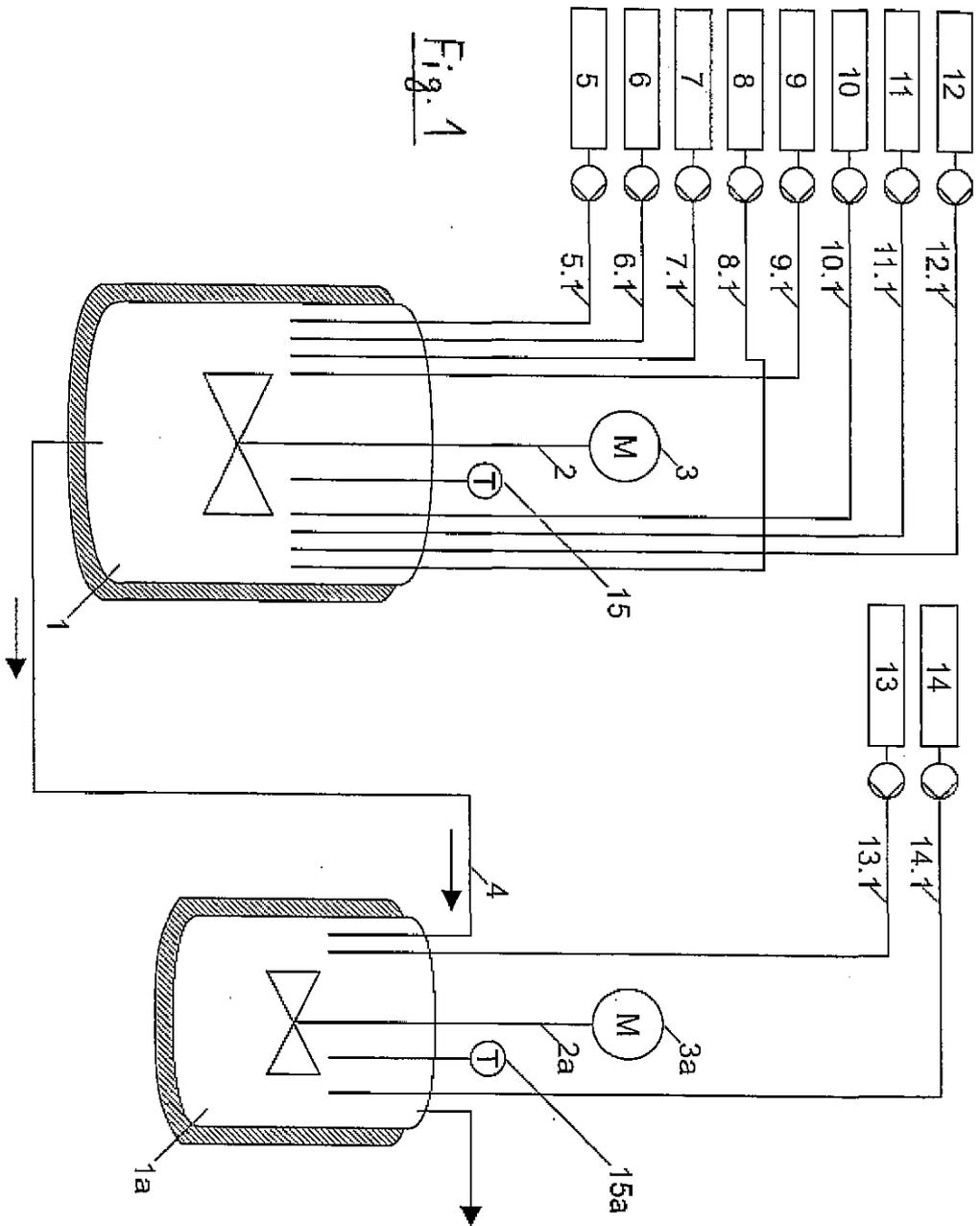


Fig. 1

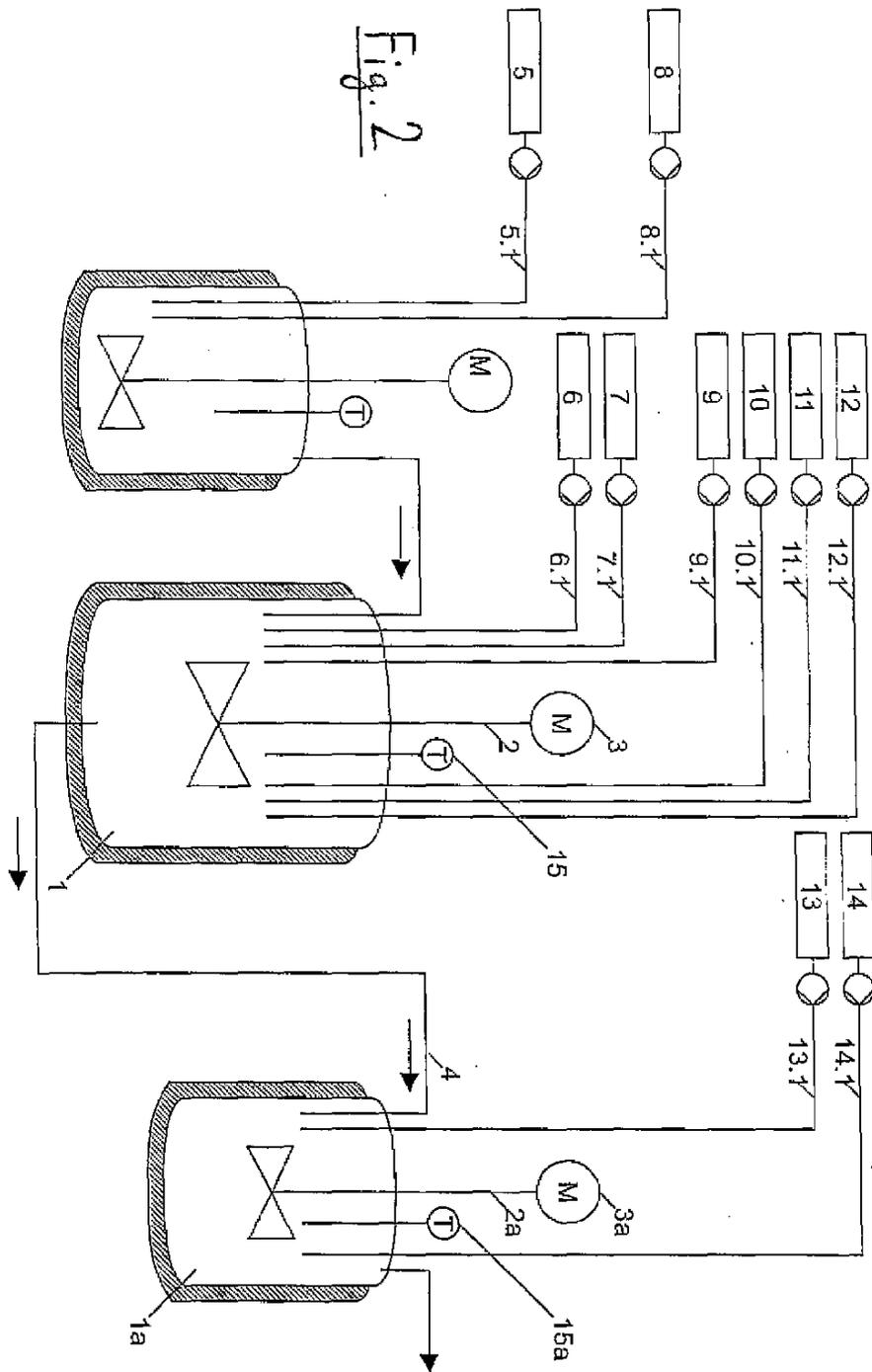


Fig. 2