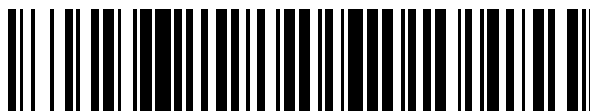


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 259**

51 Int. Cl.:

C08F 265/00 (2006.01)
C08F 267/00 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)
C08F 290/00 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C08F 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2009** **PCT/EP2009/065790**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010** **WO10066577**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2009** **E 09760845 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019** **EP 2373709**

54 Título: **Procedimiento semicontinuo para la preparación de copolímeros**

30 Prioridad:

08.12.2008 EP 08170979

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DORFNER, REINHARD;
LORENZ, KLAUS;
WAGNER, PETRA y
SCHOLZ, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 750 259 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 semicontinuo para la preparación de copolímeros

La presente invención se refiere un procedimiento para la preparación de un copolímero, al copolímero, así como al uso del copolímero.

- 5 Se conoce que frecuentemente se adicionan aditivos en forma de dispersantes a las suspensiones acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas pulverulentas como arcillas, polvo de silicato, creta, negro de humo, rocas pulverizadas y aglutinantes hidráulicos para mejorar su capacidad de transformación, es decir la capacidad de amasarse, dispersarse, inyectarse, bombearse o de fluir. Este tipo de aditivos son capaces de romper aglomerados sólidos y mejorar de esta manera la capacidad de transformación. Este efecto también se utiliza de manera dirigida
10 principalmente en la preparación de mezclas de material de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos como cemento, cal, yeso o anhidrita.

- Para convertir estas mezclas de material de construcción a base de los aglutinantes mencionados en una forma lista para usar, capaz de transformarse, por lo regular esencialmente no se requiere más agua de amasado de lo que sería necesario para el subsiguiente procedimiento de hidratación o de endurecimiento. La fracción de cavidades
15 formadas en el cuerpo del hormigón como resultado del exceso de agua, la cual se evapora luego, conduce a estabilidades y resistencias mecánicas significativamente peores.

- Para reducir esta fracción de agua excesiva en el caso de una consistencia predefinida para la transformación y/o para mejorar la capacidad de transformación en el caso de una proporción redefinida de agua/aglutinante, se emplean aditivos que en general se denominan agentes de reducción de agua o fluidificantes. Como productos de
20 este tipo en la práctica se emplean principalmente copolímeros que se preparan mediante copolimerización por radicales libres de monómeros ácidos con macromonómeros de poliéter.

- En la práctica la copolimerización se efectúa generalmente en un procedimiento semicontinuo (semi-batch). La publicación WO 2005/075529 describe un procedimiento de preparación semicontinuo para dichos polímeros en el cual se carga inicialmente el macromonómero de poliéter y, a continuación, se dosifica el monómero ácido durante el
25 tiempo de la carga inicial. Aunque el procedimiento descrito ya es económico y como producto del procedimiento se obtienen fluidificantes de alto rendimiento, existe además una aspiración de mejorar aún más la economía del procedimiento, así como calidad del producto del procedimiento.

- Por lo tanto, el objetivo fundamental de la invención es proporcionar un procedimiento económico para la preparación de copolímeros que muestran un buen desempeño como agente dispersante para aglutinante
30 hidráulico, especialmente como agente fluidificante.

- El logro de este objetivo es un procedimiento para la preparación de un copolímero en un modo de funcionamiento semicontinuo en un dispositivo de polimerización que contiene un reactor de polimerización unido a un equipo dosificador, en cuyo caso se carga inicialmente de manera respectiva el monómero ácido en el equipo dosificador, así como el macromonómero de poliéter y agua en el reactor de polimerización; el monómero ácido es dosificado al
35 reactor de polimerización desde el equipo dosificador por medio de un conducto dosificador de monómero ácido; un iniciador de polimerización por radicales libres se introduce en el reactor de polimerización antes y/o durante la dosificación del monómero ácido al reactor de polimerización, de modo que en el reactor de polimerización se origina un medio acuoso en el cual reaccionan el monómero ácido y el macromonómero de poliéter con la formación del copolímero mediante polimerización por radicales libres; la proporción molar entre el monómero ácido empleado
40 en su totalidad y el macromonómero de poliéter empleado en su totalidad es de 20 : 1 a 1 : 1; la proporción molar entre el monómero ácido cargado inicialmente en el reactor de polimerización y el monómero ácido dosificado al reactor de polimerización es de 3 : 1 a 1 : 10, en cuyo caso, durante la polimerización por radicales libres, del reactor de polimerización continuamente se descarga una cantidad parcial del medio acuoso que contiene el copolímero por medio de un conducto de mezcla de reacción que está unida con el conducto de dosificación del monómero ácido
45 por medio de un equipo de mezcla; el medio acuoso que contiene el copolímero descargado se mezcla en el equipo de mezcla con el monómero ácido durante la dosificación del monómero ácido y después de mezclarse se reintroduce en el reactor de polimerización por medio del conducto de dosificación del monómero ácido.

- Como monómero ácido deben entenderse monómeros capaces de copolimerizarse por radicales libres, que tienen al menos un enlace doble de carbono, los cuales contienen al menos una función ácida y reaccionan como ácidos en medio acuoso. Además, como monómero ácido también deben entenderse monómeros capaces de copolimerizarse por radicales libres, que presentan al menos un enlace doble de carbono, los cuales forman al menos una función ácida debido a una reacción de hidrólisis en medio acuoso y reaccionan como ácidos en el medio acuoso (ejemplo: anhídrido de ácido maleico o ésteres hidrolizables de manera básica, como el acrilato de etilo). Macromonómeros de poliéter en el sentido de la presente invención son compuestos capaces de copolimerizarse por radicales libres con
50 al menos un enlace doble de carbono, los cuales tienen al menos dos átomos de oxígeno como en un éter, o sea con la condición de que las unidades estructurales del macromonómero de poliéter contenidas en el copolímero presenten cadenas laterales que contienen al menos dos átomos de oxígeno de éter.

El procedimiento según la invención garantiza un mezclado efectivo del monómero ácido. Debido al buen mezclado resulta una uniformidad superior del copolímero preparado por lo cual se mejora su calidad como agente dispersante o fluidificante. Además, muestran menos reacciones de hidrólisis no deseadas en las cadenas laterales del poliéter del macromonómero de poliéter. Desde el punto de vista de ingeniería el procedimiento según la invención es practicable de manera relativamente sencilla y particularmente económico.

5

En general, como iniciador de polimerización por radicales libres se emplea un sistema iniciador redox, en cuyo caso la temperatura del medio acuoso que contiene el copolímero en el reactor de polimerización es de 5 a 40 °C durante la polimerización por radicales libres y por medio de un equipo refrigerante unido al conducto de mezcla de reacción se enfría el medio acuoso que contiene el copolímero descargado del reactor de polimerización en al menos 3 °C.

10 Esta etapa de enfriamiento es particularmente práctica desde el punto de vista de ingeniería y también tiene un efecto positivo en la calidad del producto de copolímero.

Por lo regular, el iniciador de polimerización por radicales libres se introduce al conducto de mezcla de reacción durante la polimerización por radicales libres.

El equipo de mezcla se conecta preferiblemente a continuación del equipo refrigerante.

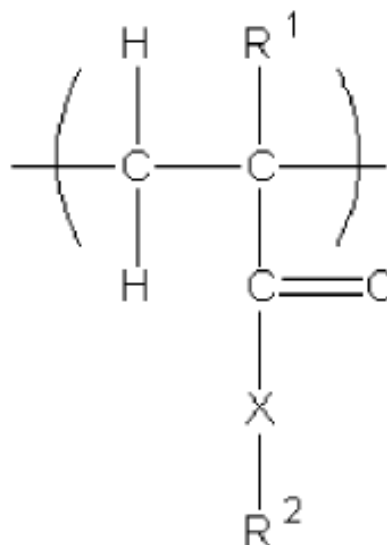
15 En general, el equipo de mezcla se encuentra presente en forma de mezclador estático.

Con frecuencia el monómero ácido se encuentra presente en el equipo dosificador en forma de una solución acuosa.

En general, el medio acuoso que contiene copolímero forma una interfaz con un gas que se encuentra por encima en el reactor de polimerización, en cuyo caso el monómero ácido se dosifica en el reactor de polimerización por encima de este interfaz.

20 En general, la reacción del monómero ácido genera una unidad estructural en el copolímero que corresponde a una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

(Ia)



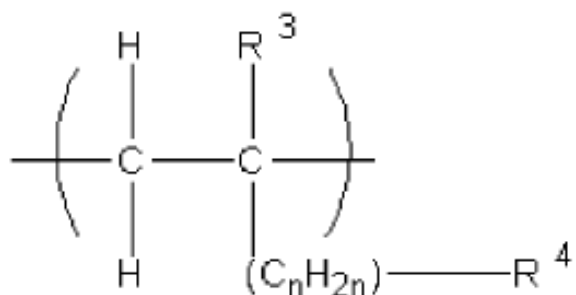
en la que

R¹ es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

25 X es igual o diferente y representa NH-(CₙH₂ₙ) donde n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(CₙH₂ₙ) donde n = 1, 2, 3 o 4 y/o una unidad no presente;

R² es igual o diferente y representa OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H para sustituido, con la condición de que, si X es una unidad no presente, R² representa OH;

(Ib)



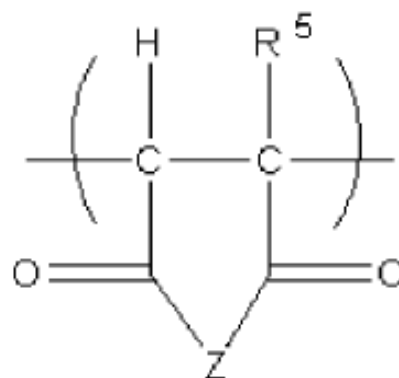
en la que

R^3 es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

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

5 R^4 es igual o diferente y representa SO_3H , PO_3H_2 , $\text{O-PO}_3\text{H}_2$ y/o $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ presente en forma para sustituida;

(Ic)

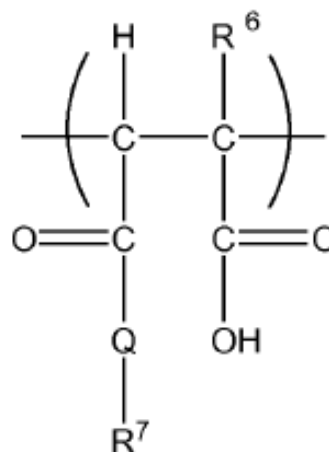


en la que

R^5 es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

Z es igual o diferente y representa O y/o NH;

(Id)



10

en la que

R^6 es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

Q es igual o diferente y representa NH y/o O;

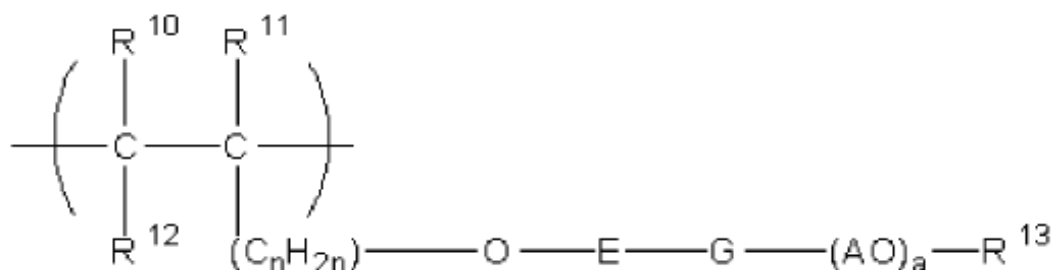
R^7 es igual o diferente y representa H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ donde $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , de preferencia $n = 1, 2, 3$ o 4 , $(C_nH_{2n})-OH$ donde $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , de preferencia $n = 1, 2, 3$ o 4 ; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ donde $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , de preferencia $n = 1, 2, 3$ o 4 , $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ donde $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , de preferencia $n = 1, 2, 3$ o 4 , $(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ y/o $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_\alpha-R^9$ donde $m = 0, 1, 2, 3$ o 4 , de preferencia $m = 1, 2, 3$ o 4 , $e = 0, 1, 2, 3$ o 4 , de preferencia $e = 1, 2, 3$ o 4 , $A' = C_xH_{2x'}$ donde $x' = 2, 3, 4$ o 5 y/o $CH_2C(C_6H_5)H-$, $\alpha =$ un número entero de 1 a 350 donde R^9 es igual o diferente y representa un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado.

Normalmente, como monómero ácido se emplea ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, un hemiéster del ácido maleico o una mezcla de varios de estos componentes.

Dependiendo del valor de pH también pueden estar presentes las unidades estructurales de monómero ácido en forma desprotonada como sal, en cuyo caso entonces como contraiones son típicos Na^+ , K^+ y Ca^{2+} .

En general se genera una unidad estructural en el copolímero mediante reacción del macromonómero de poliéter la cual corresponde a una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



en la que

R^{10} , R^{11} y R^{12} son respectivamente iguales o diferentes e independientemente entre sí representan H y/o un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado;

E es igual o diferente y representa un grupo alquileo de $C_1 - C_6$ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 presente en forma orto, meta o para sustituida y/o una unidad no presente;

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

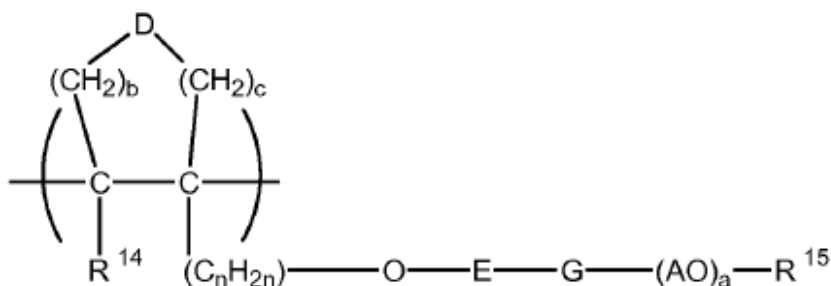
A es igual o diferente y representa C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 (preferiblemente $x = 2$) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n es igual o diferente y representa $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

a es igual o diferente y representa un número entero de 2 a 350 (preferiblemente $10 - 200$);

R^{13} es igual o diferente y representa H, un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃;

(IIb)



en la que

R^{14} es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado;

E es igual o diferente y representa un grupo alquileo de $C_1 - C_6$ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 presente en forma orto, meta o para sustituida y/o una unidad no presente;

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

5 A es igual o diferente y representa C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

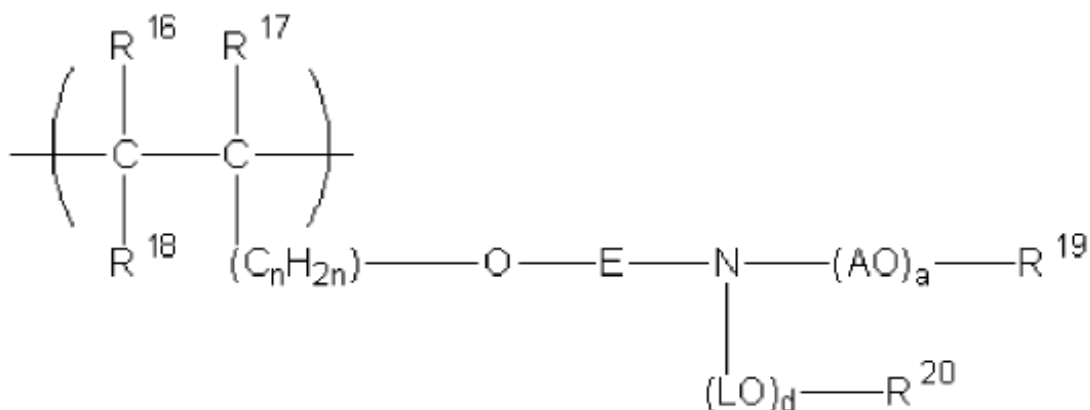
n es igual o diferente y representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5

a es igual o diferente y representa un número entero de 2 a 350;

10 D es igual o diferente y representa una unidad no presente, NH y/o O, con la condición de que si D es una unidad no presente: $b = 0, 1, 2, 3$ o 4 y $c = 0, 1, 2, 3$ o 4, donde $b + c = 3$ o 4, y con la condición de que si D es NH y/o O: $b = 0, 1, 2$ o 3, $c = 0, 1, 2$ o 3, en cuyo caso $b + c = 2$ o 3;

R^{15} es igual o diferente y representa H, un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado, $CO-NH_2$, y/o $COCH_3$;

(IIc)



en la que

15 R^{16} , R^{17} y R^{18} son respectivamente iguales o diferentes e independientemente entre sí representan H y/o un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado;

E es igual o diferente y representa un grupo alquileo de $C_1 - C_6$ no ramificado o ramificado, de preferencia un grupo alquileo de $C_2 - C_6$, un grupo ciclohexileno, $CH_2-C_6H_{10}$ y/o C_6H_4 presente en forma orto, meta o para sustituida;

20 A es igual o diferente y representa C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n es igual o diferente y representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

L es igual o diferente y representa C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2-CH(C_6H_5)$;

a es igual o diferente y representa un número entero de 2 a 350;

d es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 350;

25 R^{19} es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado,

R^{20} es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado.

Normalmente como macromonomero de poliéter se emplea en isoprenol alcoxilado y/o éter de hidroxibutivinilo alcoxilado y/o alcohol (met)alílico alcoxilado y/o metilpolialquilenglicol vinilado en cada caso preferiblemente con un número medio aritmético de grupos oxialquileo de 4 a 340.

30 Las unidades alcoxi de los macromonomeros de poliéter se encuentran presentes por lo regular como grupos etoxi o como mezclas de grupos etoxi y propoxi (estos macromonomeros de poliéter pueden obtenerse a partir de la etoxilación o propoxilación de los correspondientes alcoholes monoméricos).

En general, como iniciador de polimerización por radicales libres se emplea un sistema iniciador redox que contiene H_2O_2 , $FeSO_4$ y un agente de reducción.

La polimerización se efectúa preferiblemente a un valor de pH de 3 a 7, de modo particularmente preferido 4 a 6.

- 5 De preferencia se instala un intercambiador térmico antes del mezclador estático sobre el conducto de mezcla de reacción para lograr un enfriamiento previo efectivo del medio acuoso antes del ingreso del monómero ácido. Preferiblemente se ajusta una temperatura de 0 a 20 °C. La temperatura baja también aporta esencialmente a la reducción de la hidrólisis del macromonómero en el intervalo de pH antes mencionado de la solución de macromonómero.

El medio acuoso se encuentra presente preferiblemente en forma de una solución acuosa.

- 10 En general, en su totalidad, se encuentran presentes al menos 45 % molar, preferiblemente al menos 80 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero en forma de monómero ácido copolimerizados y macromonómero de poliéter copolimerizado.

Con frecuencia en el reactor de polimerización se introduce un regulador de cadena que se encuentra presente preferiblemente en forma disuelta.

- 15 La invención se refiere además a un copolímero que puede prepararse según el procedimiento antes descrito.

Además, la invención se refiere al uso de este copolímero como agente dispersante para aglutinantes hidráulicos y/o para aglutinantes latentemente hidráulicos. El copolímero también puede emplearse, por ejemplo, como aditivo (principalmente en forma deshidratada) para la producción de cemento (auxiliar de molienda y "reductor de agua" para cementos Portland puros o cementos composite).

- 20 A continuación, una forma de realización típica de la invención hace explicarse más detalladamente por medio del dibujo.

El dibujo muestra en la figura 1 una configuración esquemática simplificada de un aparato industrial en el cual puede realizarse el procedimiento según la invención. La figura 1 muestra un reactor de polimerización (1) con unidad de agitación (2) y un conducto de mezcla de reacción (3). En el conducto de mezcla de reacción (3) se encuentran instalados sucesivamente una bomba (4) para la circulación, un intercambiador térmico (5) para el enfriamiento y un mezclador estático (6) para el mezclado efectivo del medio acuoso descargado del reactor y del monómero ácido. Un equipo dosificador (8), que preferiblemente contiene el monómero ácido y el cual igualmente está equipado con una unidad de agitación (9) está unido con el conducto de mezcla de reacción (3) por medio de un conducto dosificador con bomba intermedia (7).

- 30 El mezclado de la solución de monómero ácido con macromonómero de poliéter se efectúa ya en el conducto del circuito con ayuda del mezclador estático. Pueden apuntarse las siguientes ventajas:

- El tiempo de mezcla para lograr un grado de mezcla cerca de 1 se abrevia de manera considerable por lo cual es posible obtener productos más uniformes y, por lo tanto, más efectivos.
- La mezcla de reacción se enfría efectivamente, tanto en el reactor, como también durante la dosificación del monómero ácido. Esto tiene la ventaja de que el calor puede disiparse efectivamente y, por lo tanto, se impide o puede reducirse la hidrólisis del macromonómero. Al dosificar el monómero ácido esto es ventajoso de manera particular porque el medio acuoso, enfriado previamente de manera efectiva (abandona el intercambiador térmico) normalmente tienen una temperatura esencialmente más baja que aquella que predomina en el reactor de polimerización. En el reactor de polimerización se libera calor de reacción y, por lo tanto, predominará obligatoriamente una temperatura más alta. Una temperatura baja contribuye a su vez esencialmente a impedir o reducir una hidrólisis del macromonómero de poliéter.
- El mezclador estático es fácilmente accesible para desmantelamiento y limpieza en contraste con un mezclador o una lanza dosificadora que se incorporan a un reactor de polimerización y tienen que limpiarse o mantenerse a determinados intervalos de tiempo. La participación de trabajadores en recipientes representa una gran fuente de peligro en la industria química y conduce obligatoriamente a una interrupción más larga de la producción.
- Con respecto a la distribución de las unidades estructurales en el copolímero resulta una uniformidad relativamente alta (a pesar de la reactividad diferente del macromonómero de poliéter y del monómero ácido).
- Pueden realizarse muy fácilmente modificaciones al procedimiento puesto que la conducta de mezclado del monómero ácido depende de manera prácticamente exclusiva del carácter del mezclador estático y muy poco de la geometría del reactor o del efecto de mezcla de la unidad de agitación. Lo mismo se aplica a la transferencia del procedimiento en un reactor con proporciones geométricas diferentes.

- La fracción de su producto de hidrólisis no deseado resultante del macro monómero de poliéter es relativamente pequeña.

Ejemplos

La invención ha de aclararse por medio de ejemplos de síntesis.

5 Polímero 1

En un reactor de acero inoxidable, estructurados de manera análoga a la figura 1, adicionalmente con equipo de suministro para la solución B expuesta más adelante, se carga inicialmente 3360 kg de agua con una temperatura de 15,0 °C y 3480 kg en material fundido de polietilenglicol de vinilo-oxibutilo (producto de adición de 129 moles de óxido de etileno a éter de 4-hidroxibutil-monovinilo). Resulta una temperatura de mezcla de 42,0 °C. La bomba (4) se inicia, el contenido del reactor se enfría haciendo recircular con la bomba a través del conducto de circuito (3) mediante el intercambiador térmico (5) a una temperatura de 25,0 °C; la temperatura de circulación del medio refrigerante es en este caso constante a 10,0 °C.

En un recipiente de suministro separado se mezclan homogéneamente 176 kg de ácido acrílico y 34,1 kg de anhídrido de ácido maleico con 610,7 kg de agua desionizada y se adicionan enfriando 78,3 kg de una solución de hidróxido de potasio al 40 % (solución A).

En paralelo, en un contenedor con agitación se prepara una segunda solución que se compone de 10,8 kg de Brüggolit® FF6 (producto comercial de la compañía Brüggemann Chemicals GmbH) y 170,0 kg de agua desionizada (solución B).

Después de efectuado el enfriamiento de la mezcla de carga inicial 25,0 °C se ponen 39,0 kg de sosa cáustica al 20 % en el reactor. A continuación, se inicia la bomba (7) y 425,00 litros de la solución A mediante el mezclador estático (6) originan la solución acuosa de macromonómero. La bomba (4) el intercambiador térmico (5) continúan operando. Después, se adicionan 2,1 kg de ácido 3-mercaptopropiónico a la carga inicial. A continuación, a la solución A restante se agregan 18,8 kg de ácido 3-mercaptopropiónico; luego se dosifican 0,12 kg de sulfato de hierro-II-heptahidrato y 20,0 kg de peróxido de hidrógeno (30 % en agua) a la mezcla de carga inicial y se inicia la reacción. Al mismo tiempo se inicia la adición de solución A y solución B a la carga inicial agitada. En tal caso se pone en marcha el transporte de la solución por medio de la bomba (4) a través del conducto de circuito (3).

Las velocidades de dosificación de la solución A pueden tomarse del siguiente perfil de dosificación. La solución B se dosifica en el reactor con una velocidad constante de dosificación hasta el final de la dosificación de la solución A.

t (min)	0	2	4	8	10	12	14	16	18	22	26	30
Solución A (l/h)	1290	1440	1490	1440	1290	1060	870	690	540	330	210	0

Después de finalizar la reacción, la solución de polímero obtenida se ajusta a un valor de pH de 6,5 con una solución de hidróxido de sodio al 20 %.

Se obtiene una solución de polímero ligeramente amarillenta; el copolímero presenta un peso molecular promedio de número de 53000 g/mol. Los polímeros (polímero 1 y polímero 2) fueron analizados por medio de cromatografía de exclusión por tamaños para una masa promedio y conversión (combinaciones de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; medio de elución: 80 % en volumen de solución acuosa de HCO₂NH₄ (0,05 mol/l) y 20 % en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 µl; caudal 0,5 ml/min). La calibración para determinar la masa molar media se efectuó con estándares lineales de poli(óxido de etileno) y polietilenglicol. Como medida de la conversión se normaliza el pico del copolímero a una altura relativa de 1 y la altura del pico del oligómero que contiene macromonómero/PEG no convertidos se usa como medida del contenido de monómeros residuales.

Polímero 2 (ejemplo comparativo)

El polímero 2 se sintetiza de manera análoga al polímero 1, en cuyo caso la dosificación de la solución A se efectúa en el reactor tanto antes de la polimerización, como también durante la reacción de polimerización bajo nivel en el reactor. Según un procedimiento análogo al polímero 1 se obtiene una solución de polímero ligeramente amarillenta y el copolímero presenta un peso molecular promedio de peso de 52000 g/mol.

A continuación, se analizan más detalladamente los datos de aplicación industrial de los polímeros: se revolvieron 400 kg de cemento Portland (CEM I 42,5 R) con áridos redondos, compuestos de manera correspondiente a la curva granulométrica Fuller con un grano máximo de 16 mm y 140 kg de agua, el cual contenía los productos según la invención en forma disuelta. Inmediatamente después de la preparación de la mezcla de hormigón se efectuó la determinación de las propiedades de hormigón fresco y su modificación temporal durante un lapso de 30 minutos.

Los resultados del ensayo se muestran en la tabla que se encuentra adelante.

Fluidificante	Dosificación ¹	Medida de expansión ² en cm			Contenido de poros de aire / %	Resistencia a compresión 24h / MPa
		0 min	10 min	30 min		
Polímero 1	0,13 %	62,0	46,5	33	2,5 %	54,5
Polímero 2	0,13 %	58,5	40,5	32	2,5 %	53,5
¹ Dosificación en % en peso de sólido polimérico con respecto al peso de cemento,						
² Determinación según DIN EN 12350-5						

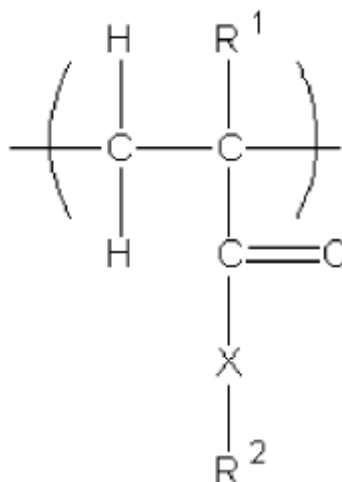
De los resultados anteriores queda claro que el polímero 1 preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un efecto fluidificante superior que el polímero 2 (ejemplo comparativo). De esto puede inferirse que pudo lograrse una uniformidad superior de los polímeros gracias al procedimiento de acuerdo con la invención. También pudieron resultar pérdidas más bajas por hidrólisis del macromonomero de poliéter.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un copolímero en modo de operación semicontinuo en un dispositivo de polimerización que contiene un reactor de polimerización unido a un equipo dosificador, en donde se cargan respectivamente un monómero ácido en el equipo dosificador y un macromonómero de poliéter y agua en el reactor de polimerización; el monómero ácido se dosifica desde el equipo dosificador a través de un conducto dosificador de monómero ácido en el reactor de polimerización, antes y/o durante la dosificación del monómero ácido en el reactor de polimerización se introduce un iniciador de polimerización por radicales libres en el reactor de polimerización de modo que en el reactor de polimerización se origina un medio acuoso, en el cual reaccionan el monómero ácido y el macromonómero de poliéter con la formación del copolímero mediante polimerización por radicales libres; la proporción molar entre el total del monómero ácido empleado y el total del macromonómero de poliéter empleado es de 20:1 a 1:1; de modo que la proporción molar entre el monómero ácido cargados inicialmente en el reactor de polimerización y el monómero ácido dosificado en el reactor de polimerización es de 3:1 a 1:10, en donde durante la polimerización por radicales libres del reactor de polimerización se descarga continuamente una cantidad parcial del medio acuoso que contiene el copolímero a través de un conducto de mezcla de reacción, el cual está unido al conducto dosificador del monómero ácido por medio de un equipo de mezcla, el medio acuoso que contiene el copolímero descargado en el equipo de mezcla durante la dosificación del monómero ácido se mezcla con el monómero ácido y después de la mezcla se reintroduce en el reactor de polimerización a través del conducto dosificador de monómero ácido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como iniciador de polimerización por radicales libres se emplea un sistema iniciador redox y la temperatura del medio acuoso que contiene el copolímero en el reactor de polimerización durante la polimerización por radicales libres es de 5 a 40 °C, en donde por medio de un equipo refrigerante unido al conducto de mezcla de reacción se enfría el medio acuoso que contiene el copolímero descargado del reactor de polimerización en al menos 3 °C.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** al conducto de mezcla de reacción se introduce el iniciador de polimerización por radicales libres durante la polimerización por radicales libres.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado porque** el equipo mezclador se conecta detrás del equipo refrigerante.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el equipo mezclador se presenta como mezclador estático.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el monómero ácido se encuentra presente en forma de una solución acuosa en el equipo dosificador.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el reactor de polimerización el medio acuoso que contiene copolímero forma una interfaz con el gas que se encuentra por encima, en donde el monómero ácido se dosifica por encima de esta interfaz en el reactor de polimerización.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** mediante la reacción del monómero ácido se genera una unidad estructural en el copolímero que corresponde a una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

(Ia)



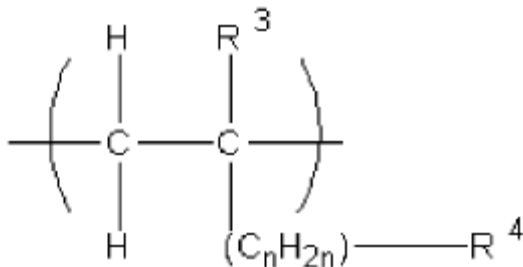
en la que

R¹ es igual o diferente y está representado por H y/o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

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

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

(lb)



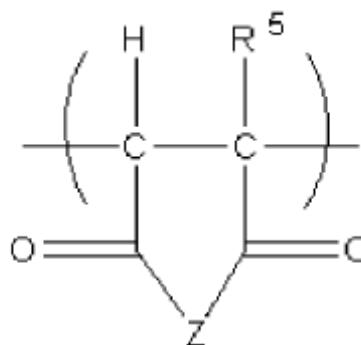
con

R³ es igual o diferente y está representado por H y/o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

n = 0, 1, 2, 3 o 4

- 10 R⁴ es igual o diferente y está representado por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H que se encuentra presente sustituido en la posición para;

(lc)

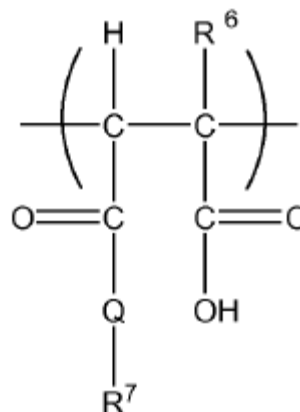


con

R⁵ es igual o diferente y está representado por H y/o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

- 15 Z es igual o diferente y está representado por O y/o NH;

(ld)



con

R⁶ es igual o diferente y está representado por H y/o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

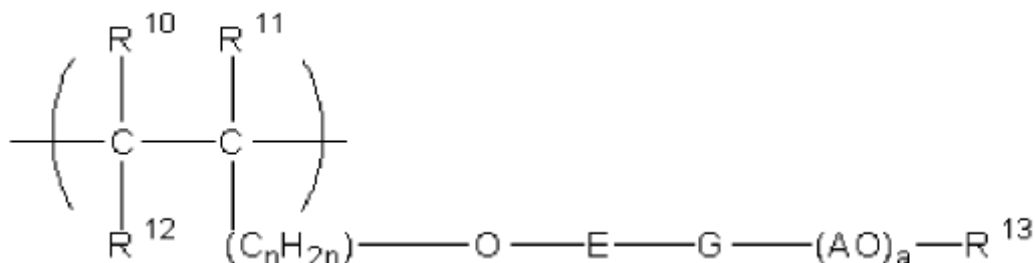
Q es igual o diferente y está representado por NH y/o O;

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

10 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como monómero ácido se emplea ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, un hemiéster del ácido maleico o una mezcla de varios de estos componentes.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** mediante la reacción del macromonómero de poliéter se genera una unidad estructural en el copolímero que es según una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



15

con

R¹⁰, R¹¹ y R¹² cada uno igual o diferente e independientemente entre sí están representados por H y/o un grupo alquilo de C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

20 E es igual o diferente y está representado por un grupo alquileo de C₁ - C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ presente sustituido en las posiciones orto, meta o para y/o una unidad no presente;

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

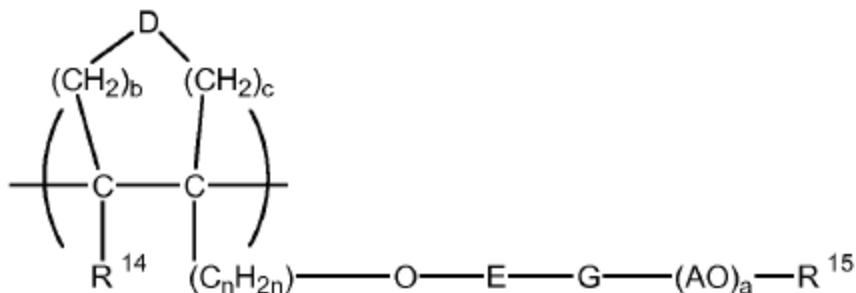
A es igual o diferente y está representado por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferiblemente x = 2) y/o CH₂CH(C₆H₅);

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

25 a es igual o diferente y está representado por un número entero de 2 a 350 (preferiblemente 10 - 200);

R¹³ es igual o diferente y está representado por H, un grupo alquilo de C₁ - C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃;

(IIb)



con

30 R¹⁴ es igual o diferente y está representado por H y/o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

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

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

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

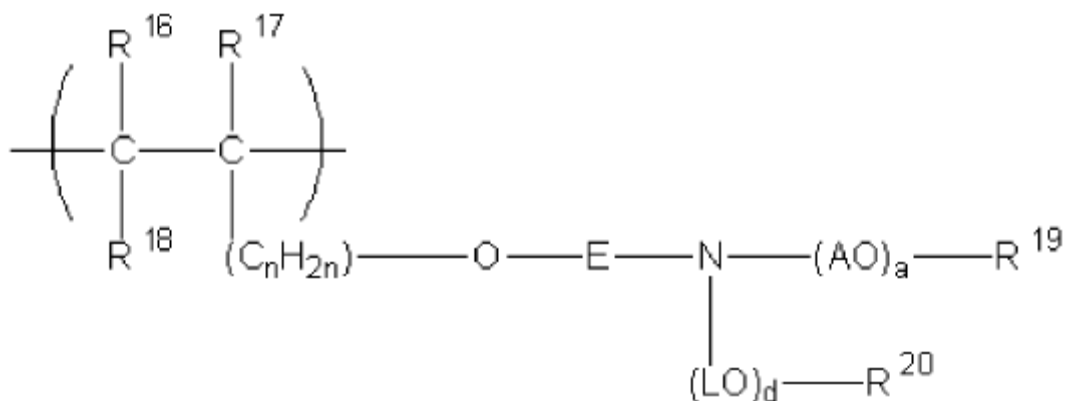
n es igual o diferente y representa $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5

a es igual o diferente y representa un número entero de 2 a 350 ;

10 D es igual o diferente y representa una unidad no presente, NH y/o O, con la condición de que si D es una unidad no presente: $b = 0, 1, 2, 3$ o 4 y $c = 0, 1, 2, 3$ o 4 , en donde $b + c = 3$ o 4 , y con la condición de que si D es NH y/o O: $b = 0, 1, 2$ o 3 , $c = 0, 1, 2$ o 3 , en donde $b + c = 2$ o 3 ;

R^{15} es igual o diferente y está representado por H, un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃;

(IIc)



con

15 R^{16} , R^{17} y R^{18} son cada uno iguales o diferentes e independientemente entre sí están representados por H y/o un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado o ramificado;

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

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

20 n es igual o diferente y está representado por $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

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

a es igual o diferente y está representado por un número entero de 2 a 350 ;

d es igual o diferente y está representado por un número entero de 1 a 350 ;

R^{19} es igual o diferente y está representado por H y/o un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado o ramificado,

25 R^{20} es igual o diferente y está representado por H y/o un grupo alquilo de $C_1 - C_4$ no ramificado.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** como macromonomero de poliéter se emplea isoprenol alcoxilado y/o éter de hidroxibutilovinilo y/o alcohol (met)alílico alcoxilado y/o metil-polialquilenglicol vinilado de preferencia en cada caso con un número medio aritmético de grupos oxialquileo de 4 a 340 .

30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** como iniciador de polimerización por radicales libres se emplea un sistema iniciador redox que contiene H_2O_2 , $FeSO_4$ y un agente de reducción.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el medio acuoso se encuentra presente en forma de una solución acuosa.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** en total al menos un 45 % molar, de preferencia al menos un 80 % molar de todas las unidades estructurales del copolímero se encuentran presentes como monómero ácido polimerizado y macromonómero de poliéter polimerizado.
- 5 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** en el reactor de polimerización se introduce un regulador de cadena que se encuentra presente preferiblemente en forma disuelta.
16. Copolímero que puede prepararse según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.
17. Uso de un copolímero según la reivindicación 16 como agente dispersante para aglutinantes hidráulicos o para aglutinantes hidráulicos latentes.

Fig. 1

