



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 055**

51 Int. Cl.:  
**C08F 290/06** (2006.01)  
**C07C 69/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05785644 .5**  
86 Fecha de presentación : **02.09.2005**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1789462**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Método para la producción de monometacrilatos de poli C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol.**

30 Prioridad: **03.09.2004 DE 10 2004 042 799**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2008**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Becker, Stefan;**  
**Pastre, Jörg;**  
**Pakusch, Joachim;**  
**Götz, Thomas;**  
**Burek, Arnold;**  
**Hansch, Wolfgang y**  
**Spilger, Stefanie**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 301 055 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

Método para la producción de monometacrilatos de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol.

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de ésteres de los ácidos monoacrílico y monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol y un método para la producción de copolímeros de tales ésteres del ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol, con ácido acrílico ó ácido metacrílico.

10 Para los monoésteres de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicoles con ácido acrílico ó ácido metacrílico, en lo que sigue también denominados ésteres monometacrílicos de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol, se trata de macromonómeros interesantes que se usan para la producción de polímeros de cresta con cadenas laterales de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenéter. Estos últimos encuentran aplicación en múltiples formas a raíz de sus propiedades tensioactivas, por ejemplo como aditivos para detergentes en la inhibición de la incrustación, inhibidores de adopción de color grisáceo y medio para la liberación de suciedad, así como materia prima para barniz, como aditivo de formulación preparar aditivos en la medicina y en la preservación de plantas.

15 Los polímeros aniónicos de cresta con cadenas laterales de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenéter y grupos carboxilato en la columna vertebral, en particular los que tienen cadenas laterales de alquilpolietilen glicol C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, encuentran aplicación por ejemplo como plastificante para adhesivos de material de construcción como mortero, enlucido aglomerado de cemento y en particular hormigón.

20 La producción de ésteres monometacrílicos de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol ocurre tradicionalmente mediante la producción de un derivado de un poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol que tiene grupos OH, con ácido acrílico ó ácido metacrílico ó un derivado que forma ésteres de ellos. Debido a la naturaleza macromolecular del reactante y del producto final, las velocidades de reacción de tales transformaciones son bajas. Además, no es menos importante que el procesamiento y aislamiento del producto de reacción, es problemático también a raíz de las propiedades tensioactivas de tales sustancias, de modo que para la calidad del producto obtenido se requiere una transformación del poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol selectiva y considerablemente completa.

25 La DE A 1110866 describe entre otros la transformación de monoalquilpolialquilenglicoles con cloruros de ácidos carboxílicos etilénicos insaturados donde se usa en exceso el cloruro de ácido. El producto crudo de éster obtenido contiene de por sí cloruro de ácido sobrante aún no transformado, el cual debe ser retirado mediante operaciones de destilación adicionales, molestas y costosas. La calidad del éster monometacrílico de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol así obtenido no es satisfactoria.

30 La US 4.075.411 describe la producción de alquilfenoxi (polietilenglicol)-monoésteres de ácidos carboxílicos insaturados olefínicos, mediante esterificación de polietilenglicol-mono (alquilfenil) éteres con el correspondiente ácido en presencia de ácido p-toluensulfónico ó mediante transformación con el cloruro de ácido en presencia de una amina. El rendimiento y la calidad de los alquilfenoxi (polietilenglicol)-monoésteres así producidos, no son satisfactorios.

35 La WO 01/74736 describe un método para la producción de copolímeros de ésteres de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol con ácido acrílico ó ácido metacrílico mediante la copolimerización de éstos monómeros, donde sucede la producción del éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol mediante transformación de polialquilenglicoles con anhídridos de ácido metacrílico en presencia de aminas. Para esto se usa el anhídrido en un exceso de por lo menos 10% de mol, referido a la estequiometría de la reacción. A pesar de este exceso, la velocidad de esterificación es baja. Además, investigaciones propias de la invención han demostrado que los rendimientos alcanzados mediante la esterificación son bajos y el éster así producido contiene también, aparte de anhídrido libre, todavía considerables cantidades de polialquilenglicoles sin reaccionar, los cuales influyen de modo negativo en la calidad de los polimerizados producidos a continuación, especialmente en vista de su empleo como plastificante de hormigón.

40 Por eso, la presente invención tiene el objeto fundamental de poner a disposición un método para la producción de ésteres de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol, el cual entrega estos compuestos con mayor calidad y con aceptable velocidad de transformación.

45 Sorprendentemente se halló que puede lograrse este objeto, mediante un método con el cual se transforme anhídrido acrílico ó bien anhídrido metacrílico con un compuesto de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol que tiene por lo menos un grupo OH, en presencia de una base, donde la base es elegida entre compuestos básicos que a 90°C tienen una solubilidad no mayor a 10 g/l, y donde se usa anhídrido metacrílico A y compuesto de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol P en una relación molar A:P en el rango de 1:1 a 1,095:1.

50 Por lo tanto la presente invención se refiere a un método para la producción de ésteres de los ácidos monoacrílico y monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol, mediante la transformación de anhídrido acrílico ó anhídrido metacrílico (en lo que sigue, anhídrido metacrílico A) con un compuesto P de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol que tiene por lo menos un grupo OH, en presencia de una base donde la base es elegida entre compuestos básicos que a 90°C tienen una solubilidad no mayor a 10 g/l, y donde la relación molar de anhídrido metacrílico A al compuesto P está en el rango de 1:1 a 1,095:1, preferiblemente en el rango de 1,005:1 a 1,09:1, en particular en el rango de 1,01:1 a 1,085:1 y particularmente preferido en el rango de 1,02:1 a 1,08:1.

El método según la invención está asociado con una serie de ventajas. En una, la transformación del anhídrido metacrílico con el compuesto P se cumple claramente más rápido que con el método del estado de la técnica, de modo que para rendimientos comparables se requieren claramente tiempos de reacción más cortos. Además, se alcanzan rendimientos más altos. Por otra parte sorprendentemente se halló que el copolimerizado del éster así producido muestra un efecto de licuefacción notoriamente mejor en preparados de materiales de construcción ligantes que contienen cemento, frente a los productos comparables del estado de la técnica.

Por tanto la presente invención se refiere también a un método para la producción de copolímeros de ácido metacrílico con ésteres de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol, abarcando:

- i) Producción de un éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol mediante la transformación de anhídrido metacrílico A con un compuesto P de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol que tiene por lo menos un grupo OH, en presencia de una base según el método acorde con la invención, y
- ii) Copolimerización por radicales del éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol obtenido en el paso i) con ácido acrílico y/o metacrílico y, dado el caso, otros monómeros etilénicos insaturados.

Aparte ello, la invención se relaciona con el copolímero así producido y su empleo en plastificante de hormigón.

Se entienden por compuestos P de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol, los cuales son también reiterativamente designados como poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenóxidos ó compuestos de polioxi-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenos, a los oligómeros ó bien poliéteres macromoleculares con varias, por regla general por lo menos 3, frecuentemente por lo menos 5 y en particular por lo menos 10, y por regla general no más de 400, frecuentemente no más de 300, por ejemplo 10 a 200 y en particular 10 a 150 unidades repetidas, las cuales se derivan de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicoles. Estos compuestos pueden ser lineales ó ramificados y por regla general muestran en el medio de la molécula por lo menos un grupo OH libre, usualmente terminal. Los grupos finales restantes pueden ser por ejemplo grupos OH-, grupos alquiloxi con preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, feniloxi- ó grupos benciloxi, grupos aciloxi con preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, grupos O-SO<sub>3</sub>H- ó grupos O-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-, donde los dos grupos últimamente citados también pueden estar presentes como grupos aniónicos. En una forma preferida de operar se emplea un compuesto P poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol, en el que un grupo terminal es un grupo OH- y el(los) demás es(son) grupo(s) alquiloxi con 1 a 10 y en particular de 1 a 4 átomos de carbono como etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, 2-butoxi ó tert-butoxi y especialmente metoxi.

Se prefieren compuestos lineales poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol con algunos grupos OH libres de cada molécula (es decir aproximadamente 0,9 a 1,1 grupos OH libres en el medio). Tales compuestos se describen mediante la fórmula general P:



Donde

n indica el número de unidades de repetición y por regla general está en el rango de 3 a 400, en particular en el rango de 5 a 300, particularmente preferido en el rango de 10 a 200 y en particular por completo preferido en el rango de 10 a 150,

A representa C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilen como 1,2-etanodiil, 1,3-propanodiil, 1,2-propanodiil, 1,2-butanodiil ó 1,4-butanodiil, y

R<sup>1</sup> significa hidrógeno, alquilo con preferiblemente 1 a 10 y en particular 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, bencilo, acilo (= C (O)-alquilo) con preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, grupos SO<sub>3</sub>H- ó PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, en particular alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y especialmente preferido alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- y en especial metilo ó etilo.

El método según la invención para la producción de ésteres de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol es particularmente adecuado, donde al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, en particular al menos 90% en peso y en especial todas las unidades de repetición del compuesto usado P poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol se derivan de glicol o bien de óxido de etileno. En consecuencia preferiblemente al menos 50% en peso, en particular al menos 70% en peso, muy especialmente preferido al menos 90% en peso y en especial todas las unidades A-O en la fórmula P, son CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O. Tales poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicoles P son preferidos también en vista del uso del éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol para la producción de plastificantes para preparados que contienen cemento. No en último término, en vista de éste empleo, R<sup>1</sup> en la fórmula P representa preferiblemente un grupo alquilo con 1 a 10 y en particular con 1 a 4 átomos de carbono y en especial metilo.

En consecuencia, una muy particularmente preferida forma de operar la invención se refiere a un método, en el que el compuesto P es un polietilenglicolmono (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquil) éter, también un mono- C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquiléter, en particular un mono- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiléter y en especial el metil- ó etiléter de un polietilenglicol lineal.

Preferiblemente el compuesto P poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol usado muestra un número promedio de peso molecular (definido por medio de CPG) en el rango de 250 a 20.000 y en particular en el rango de 400 a 10.000.

## ES 2 301 055 T3

Según la invención se usan para la producción del éster monometacrílico de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol, los compuestos P poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol con al menos un equivalente molar de anhídrido acrílico ó anhídrido metacrílico ó una mezcla de ellos. La expresión anhídrido metacrílico designa aquí y en lo que sigue tanto anhídrido acrílico ó anhídrido metacrílico como también sus mezclas. El anhídrido metacrílico puede también ser usado en un pequeño exceso, el cual no obstante no superará 9,5% molar, preferiblemente 9% molar, en particular 8,5% molar, y en especial 8% molar, referido a un mol del compuesto P, es decir la cantidad de anhídrido metacrílico asciende según la invención a máximo 1,095 mol, preferiblemente no más de 1,09 mol, en particular no más de 1,085 mol y en especial no más de 1,08 mol por mol del compuesto P. Preferiblemente se usa al menos 1,005 mol, en particular al menos 1,01 mol y particularmente preferido al menos 1,02 mol de anhídrido metacrílico por mol del compuesto P.

Según la invención, la transformación ocurre en presencia de un base, la cual no es soluble ó lo es de modo insignificante en el compuesto P a 90°C, es decir la solubilidad de la base en el compuesto P a 90°C asciende a no más de 10 g/l y en particular no más de 5 g/l.

Como ejemplos de bases adecuadas según la invención se cuentan hidróxidos, óxidos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de iones metálicos mono ó divalentes, en particular de elementos de los grupos primero y segundo del sistema periódico, es decir de Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y Ba<sup>2+</sup> así como de iones metálicos mono ó divalentes de transición como Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> y Ce<sup>2+</sup>. Se prefieren los hidróxidos, óxidos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos así como de Zn<sup>2+</sup> y en particular de Mg<sup>2+</sup> ó Ca<sup>2+</sup> y con preferencia particular de Na<sup>+</sup> ó K<sup>+</sup>. Entre ellos se prefieren los hidróxidos y carbonatos de éstos iones metálicos, en particular los carbonatos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos y en especial carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. En particular también son adecuados hidróxido de litio y carbonato de litio. La base es usada en una cantidad de 0,05 a 0,5 equivalentes de base y en particular en una cantidad de 0,1 a 0,4 equivalentes de base, referidos al compuesto P poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol, donde por regla general mayores cantidades de base, por ejemplo hasta 1 equivalente de base, no son desventajosos. En esto es para tener en cuenta que para hidróxidos e hidrogenocarbonatos, corresponden los equivalentes de base a los equivalentes de moles usados, mientras que 1 equivalente de mol de un carbonato u óxido corresponde respectivamente a 2 equivalentes de base.

La transformación del anhídrido con el compuesto P ocurre preferiblemente a temperaturas en el rango de 0 a 150°C, en particular en el rango de 20 a 130°C y particularmente preferido en el rango de 50 a 100°C. Para el éxito de la reacción, la presión reinante en la transformación tiene significado secundario, y por regla general está en el rango de 800 mbar a 2 bar, y frecuentemente a presión ambiente. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte. La transformación del anhídrido con el compuesto P puede ser llevada a cabo en los aparatos comunes para tales transformaciones, por ejemplo en una marmita con agitación, marmita de cascada con agitación, autoclaves, reactor de tubos y amasadores.

Preferiblemente la transformación del anhídrido con el compuesto P se lleva a cabo hasta que se alcance un rendimiento del compuesto P usado de al menos 80%, en particular al menos 90% y especialmente preferido al menos 95%. Por consiguiente los tiempos de reacción necesarios no superarán por regla general las 5 horas, y ascienden frecuentemente a menos de 4 horas. Puede hacerse seguimiento al rendimiento a través de espectroscopía <sup>1</sup>H-RMN a la mezcla de reacción, preferiblemente en presencia de un ácido fuerte como ácido trifluoroacético.

La transformación del anhídrido con el compuesto P puede ser llevada a cabo en masa, es decir sin adición de solvente ó en solventes ó diluyentes inertes. Por regla general los disolventes inertes son compuestos apróticos. Entre los solventes inertes se cuentan eventualmente hidrocarburos aromáticos halogenados como tolueno, o-xileno, p-xileno, cumeno, clorobenceno, etilbenceno, mezclas técnicas de hidrocarburos alquilaromáticos, alifáticos así como cicloalifáticos como hexano, heptano, octano, isooctano, ciclohexano, cicloheptano, mezclas alifáticas técnicas, además cetonas como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, además éteres como tetrahydrofurano, dioxano, dietiléter, tert.-butilmetiléter, así como mezclas de los mencionados disolventes como por ejemplo tolueno/hexano. Preferiblemente se trabaja sin solvente ó tan solo con muy pequeñas cantidades del mismo, por regla general menos del 10% en peso, referido al material de uso, es decir libre de solvente.

Ha resultado ventajoso cuando se lleva a cabo la transformación del anhídrido con el compuesto P en un medio de reacción que contiene menos del 0,2% en peso y en particular menos de 1000 ppm de agua (determinado mediante titulación Karl-Fischer). El concepto de "medio de reacción" se refiere a la mezcla de los reactantes A y P con la base así como, dado el caso, con el solvente y el inhibidor usados. En el caso de materiales usados que contienen humedad ha dado buen resultado retirar el agua de la transformación, por ejemplo mediante destilación y con particular preferencia mediante la destilación con adición de un solvente orgánico, el cual forma con el agua un azeótropo de bajo punto de ebullición. Ejemplos de tales solventes son los ya mencionados solventes aromáticos como tolueno, o-xileno, p-xileno, cumeno, benceno, clorobenceno, etilbenceno y mezclas aromáticas técnicas, además solventes alifáticos y cicloalifáticos como hexano, heptano, ciclohexano así como mezclas alifáticas técnicas y mezclas de los antedichos solventes.

Usualmente, para la transformación se procederá de modo que se realiza la mezcla de reacción, que contiene el compuesto P, el anhídrido, la base y dado el caso el solvente y eventualmente el inhibidor, en un recipiente de reacción adecuado a las temperaturas para la reacción arriba indicadas. Preferiblemente se dosifican el compuesto P y la base así como eventualmente el solvente, y a esto añade el anhídrido. Preferiblemente, la adición del anhídrido ocurre a la temperatura de reacción.

En caso de que el material de uso contenga agua, ésta debe ser retirada preferiblemente antes de la adición del anhídrido. Por ejemplo, puede procederse de tal modo que se dosifican en un recipiente de reacción el compuesto P, la base así como dado el caso el solvente, a continuación se retira en la forma descrita arriba la eventual humedad que esté presente y después se añade el anhídrido, preferiblemente a la temperatura de reacción.

Además, para evitar una polimerización no controlada ha dado buen resultado llevar a cabo la transformación del anhídrido con el compuesto P, en presencia de un inhibidor de polimerización. Son adecuados los inhibidores de polimerización conocidos para tal transformación, en particular fenoles como hidroquinona, monometiléter de hidroquinona, en especial fenoles estéricamente impedidos como 2,6-di-tert.-butilfenol ó 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol, además tiazina como fenotiazina ó azul de metileno, sales de cerio (III) como acetato de cerio (III) así como nitroxidos, en particular nitroxidos estéricamente impedidos, es decir nitroxidos de aminas secundarias, las cuales en los átomos de carbono adyacentes del grupo nitroxido soportan respectivamente 3 grupos alquilo, donde dos de éstos grupos alquilo, en particular tales que no se encuentran en el mismo átomo de carbono, forman con el átomo de nitrógeno del grupo nitroxido ó bien con el átomo carbono, al que ellos están ligados, un anillo saturado de 5 ó 6 miembros, como por ejemplo en 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO) ó 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (TEMPO-OH), mezclas de los mencionados inhibidores, mezclas de los mencionados inhibidores con oxígeno, por ejemplo en forma de aire, y mezclas de las mezclas de los mencionados inhibidores con oxígeno, por ejemplo en forma de aire. Los inhibidores preferidos son los mencionados nitroxidos estéricamente impedidos, compuesto de cerio (III) y fenoles estéricamente impedidos y sus mezclas mutuamente así como mezclas de tales inhibidores con oxígeno y mezclas de mezclas de inhibidores con oxígeno, por ejemplo en forma de aire. Son sistemas inhibidores especialmente preferidos, los que abarcan al menos un nitroxido estéricamente impedido y un componente adicional, elegido de entre un fenol estéricamente impedido y un compuesto de cerio (III), así como sus mezclas con oxígeno, por ejemplo en forma de aire. La cantidad un inhibidor puede ascender hasta 2% en peso, referido a la cantidad total de anhídrido + compuesto P. Se usan los inhibidores ventajosamente en cantidades de 10 ppm hasta 1.000 ppm, referido a la cantidad total de anhídrido + compuesto P. En el caso de mezclas de inhibidores estos datos se refieren a la cantidad total de componentes, con excepción de oxígeno.

La transformación según la invención del compuesto P con anhídrido metacrílico conduce de por sí principalmente a una mezcla del éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol con ácido acrílico ó ácido metacrílico y eventualmente residuos de anhídrido sobrante y poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol P que no reaccionó.

Sin embargo, por lo general el anhídrido sobrante asciende a no más de 10% en peso y en particular no más de 5% en peso de la cantidad original usada de un anhídrido metacrílico A. Ha dado buen resultado destruir el eventual anhídrido presente mediante reacción con agua. La proporción de un compuesto P poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol asciende preferiblemente a no más del 10% en peso y en particular no más del 5% en peso de la cantidad usada de un compuesto P.

Para la separación del éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol del ácido acrílico ó ácido metacrílico formados por la reacción, se puede retirar por último fundamentalmente mediante vías de destilación ó de otra forma, por ejemplo mediante extracción del ácido. También se puede aislar el éster por ejemplo mediante su cristalización a partir de un medio acuoso, donde el ácido y eventualmente el anhídrido presente permanecen en el agua madre. Sin embargo, por regla general no se efectuará ningún aislamiento ó separación del éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol. Más bien, preferiblemente se someterá la mezcla de éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol a una copolimerización por radicales con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, en dado caso con adición de más ácido acrílico y/o ácido metacrílico y en dado caso más monómeros etilénicos insaturados.

En vista del empleo del copolímero obtenible por el método de polimerización según la invención, preferiblemente en la mezcla de monómeros a ser polimerizados se regulará una relación molar de éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol a ácido metacrílico, en un rango de 1:1 a 1:20 y en particular de 1: 8.

Además de los ya mencionados monómeros, en el método según la invención, la mezcla de monómeros a ser polimerizados puede contener también otros monómeros diferentes. A esto cuentan en particular monómeros monoetilénicos insaturados (monómeros C). Son ejemplos:

- C1 ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicos insaturados con 3 a 8 átomos de carbono, como ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico,
- C2 alquilésteres de ácidos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> mono- y di-carboxílicos monoetilénicos insaturados, en particular del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ó cicloalcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> como metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, iso-propilacrilato, n-butilacrilato, iso-butilacrilato, tert.-butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-etilhexilacrilato, ciclohexilacrilato y los correspondientes ésteres del ácido metacrílico,
- C3 Hidroxialquilésteres monoetilénicos insaturados de ácidos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> mono- y di-carboxílicos, en particular del ácido acrílico y ácido metacrílico como 2-hidroxiethylacrilato, 3-hidroxi propilacrilato, 4-hidroxibutilacrilato, 2-hidroxiethylmetacrilato, 3-hidroxi propilmetacrilato y 4-hidroxibutilmetacrilato,
- C4 nitrilos monoetilénicos insaturados como acrilonitrilo,

## ES 2 301 055 T3

C5 monómeros vinilaromáticos como estireno y viniltolueno,

C6 ácidos sulfónicos y fosfónicos monoetilénicos insaturados y sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos, como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acriloxietanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil propanosulfónico, ácido vinil fosfónico, ácido alilfosfónico, ácido 2-acriloxietanofosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, así como

C7 monómeros y sus productos protonados y productos cuaternarios que portan grupos amino como [2-(N,N-dimetilamino) etil]acrilato, [2-(N, N-dimetilamino)etil]metacrilato, [3-(N,N-dimetilamino)propil]acrilato, [2-(N,N-dimetilamino)propil]metacrilato, [2-(N,N,N-trimetilamonio)etil]acrilato, [2-(N,N,N-trimetilamonio)etil]metacrilato, [3-(N,N,N-trimetilamonio)propil]acrilato, [2-(N,N,N-trimetilamonio)propil]metacrilato en forma de sus cloruros, sulfatos y metosulfatos.

Son monómeros C preferidos los monómeros C1, C3 y C6. La proporción de monómeros monoetilénicos insaturados en la cantidad total de los monómeros a ser polimerizados no superará por regla general el 30% en peso y en particular 10% en peso. En una forma preferida de operar no se usa ó se usa menos de 1% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros C.

Además, para el aumento del peso molecular del polimerizado puede ser conveniente realizar la copolimerización en presencia de pequeñas cantidades de monómeros con varias insaturaciones etilénicas, con por ejemplo 2, 3 ó 4 enlaces dobles polimerizables (entrelazador). Por consiguiente son ejemplos diésteres y triésteres etilénicos insaturados, en particular el bis- y trisacrilato de dioles ó polioles con 3 ó más grupos OH, por ejemplo el bisacrilato y el bis-metacrilato de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol ó polietilenglicoles. Tales entrelazadores son usados, si se desea, por regla general en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, referida a la cantidad total de los monómeros a ser polimerizados. Preferiblemente se usan cantidades menores de 0,01% y en particular nada de monómeros entrelazantes.

La copolimerización según la invención de éster del ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol con ácido acrílico y/ó ácido metacrílico y eventualmente con monómeros adicionales ocurre comúnmente en presencia de compuestos que forman radicales, llamados iniciadores. Comúnmente, los iniciadores son usados en cantidades de hasta 30%, preferiblemente 0,05 a 15% en peso, en particular 0,2 a 8% en peso, referida a la cantidad de los monómeros a ser polimerizados. Los precedentes datos de peso se refieren a la suma de los componentes de iniciadores consistentes en diversos componentes (sistemas iniciadores por ejemplo sistemas iniciadores redox). Por ejemplo son iniciadores adecuados peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, además peroxodisulfatos, percarbonatos, ésteres de peróxido, peróxido de hidrógeno y compuestos azo. Son ejemplos de iniciadores el peróxido de hidrógeno, diciclohexilperoxidicarbonato, diacetilperóxido, di-tert.-butilperóxido, diamilperóxido, dioctanoilperóxido, didecanoilperóxido, dilauroilperóxido, dibenzoilperóxido, bis(o-toluil)peróxido, succinilperóxido, peróxido de metiletilcetona, di-tert.-butilhidroperóxido, peróxido de acetilacetona, peracetato de butilo, permaleinato de tert.-butilo, perisobutirato de tert.-butilo, perpivalato de tert.-butilo, peroctoato de tert.-butilo, perneodecanoato de tert.-butilo, perbenzoato de tert.-butilo, hidroperóxido de tert.-butilo, hidroperóxido de cumeno, perneodecanoato de tert.-butilo, tert.-amilperpivalato, perpivalato de tert.-butilo, perbenzoato de tert.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de tert.-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; además peroxodisulfato de litio-, sodio-, potasio- y amonio, azoiniciadores 2,2'-azobis-isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(-2-hidroxietil)proplonamida, 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen isobutiroamidina), y diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-amidinopropano), así como los sistemas iniciadores redox explicados a continuación.

Los sistemas iniciadores redox contienen por lo menos un compuesto que contiene peróxido, combinado con un coiniciador redox, por ejemplo un compuesto reductor de azufre como por ejemplo sulfito, bisulfito, tiosulfato, ditionito y tetratiónato de metales alcalinos ó de compuesto de amonio. Así, pueden usarse combinaciones de peroxidisulfatos con hidrogenosulfitos de metales alcalinos ó de amonio, por ejemplo peroxodisulfato de amonio y disulfito de amonio. La cantidad de compuesto que contiene peróxido a coiniciador redox asciende de 30:1 a 0,05:1.

Los iniciadores pueden ser empleados solos ó mutuamente mezclados, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio.

Los iniciadores pueden ser tanto solubles como escasamente solubles ó insolubles en agua. Para la polimerización en medio acuoso se emplean preferiblemente iniciadores solubles en agua, es decir que son solubles en el medio acuoso de polimerización a la concentración comúnmente usada para la polimerización. A esto cuentan peroxodisulfatos, azoiniciadores con grupos iónicos, hidroperóxidos orgánicos con hasta 6 átomos de carbono, hidroperóxido de acetona, hidroperóxido de metiletilcetona y peróxido de hidrógeno, así como los anteriormente mencionados iniciadores.

En combinación con los iniciadores ó bien con los sistemas iniciadores redox, pueden emplearse iniciadores de metales de transición adicionales, por ejemplo sales de hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio y manganeso. Son sales adecuadas por ejemplo sulfato de hierro (II), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II) ó cloruro de cobre (I). Referida a los monómeros, se usa la sal de metal de transición con efecto reductor en una concentración de 0,1 ppm a 1.000 ppm. Así, se pueden usar combinaciones peróxido de hidrógeno con sales de hierro (II), como por ejemplo 0,5 a 30% de peróxido de hidrógeno y 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.

## ES 2 301 055 T3

Para la copolimerización en solvente orgánico también puede usarse, en combinación con los iniciadores arriba mencionados, coiniciadores redox y/o iniciadores de metales de transición por ejemplo benzoína, dimetilanilina, ácido ascórbico así como complejos solubles en solventes orgánicos de metales pesados como cobre, cobalto, hierro, manganeso, níquel y cromo. Las cantidades comúnmente usadas de un coiniciador redox ó sea catalizadores de metales de transición asciende a más ó menos 0,1 a 1.000 ppm, referido a las cantidades usadas de monómeros.

Para controlar el peso molecular promedio de los polimerizados obtenidos según la invención, es frecuentemente ventajoso realizar la copolimerización según la invención en presencia de reguladores. En esto pueden usarse comúnmente en particular compuestos orgánicos que contienen grupos SH, en particular compuestos orgánicos que contienen grupos SH solubles en agua como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido 3-mercaptopropiónico, cisteína, N-acetilcisteína, además compuestos de fósforo (III) ó fósforo (I) como fosfitos de metales alcalinos ó metales alcalino térreos, por ejemplo hipofosfito de sodio, como hidrogenosulfitos como hidrogenosulfito de sodio. El regulador de polimerización es usado en general en cantidades de 0,05 a 10% en peso, en particular 0,1 a 2% en peso, referido a los monómeros. Son reguladores preferidos los ya mencionados compuestos que portan grupos SH, en particular compuestos solubles en agua que portan grupos SH como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido 3-mercaptopropiónico, cisteína y N-acetilcisteína. Para estos compuesto ha dado especial buen resultado usarlos en una cantidad de 0,05 a 2% en peso, especialmente 0,1 a 1% en peso, referido a los monómeros. Los compuestos mencionados de fósforo (III) ó fósforo (I) así como los hidrogenosulfitos se usan comúnmente en cantidades mayores, por ejemplo 0,5 a 10% en peso y en especial 1 a 8% en peso, referido a los monómeros a ser polimerizados usados. También, mediante la elección del solvente adecuado puede influirse sobre el peso molecular promedio. Así se dirige la polimerización en presencia de medios diluyentes con átomos que tienen H benéficos ó alíficos para la reducción del peso molecular mediante transferencia de cadena.

La copolimerización según la invención de ésteres del ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol con ácido acrílico y/o ácido metacrílico puede ocurrir según el método tradicional de polimerización, inclusive puede ocurrir polimerización en solución, precipitación, suspensión ó en ausencia de solvente. Se prefiere el método de polimerización en solución, es decir la polimerización en medio diluyente ó en solución.

Entre los disolventes ó medios diluyentes adecuados figuran tanto disolventes apróticos, por ejemplo los hidrocarburos aromáticos ya mencionados como tolueno, o-xileno, p-xileno, cumeno, clorobenceno, etilbenceno, mezclas técnicas de alquilaromáticos, alifáticos y cicloalifáticos como ciclohexano y mezclas técnicas de alifáticos, cetonas como acetona, ciclohexanona y metiletilcetona, éteres como tetrahidrofurano, dioxano, dietiléter, tert.-butilmetiléter, y ésteres alquil alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como éster acético de metilo y éster acético de etilo, como disolventes próticos como glicoles y derivados de glicol, polialquilenglicoles y sus derivados, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo n-propanol, n-butanol, isopropanol, etanol ó metanol, así como mezclas de agua y agua con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como por ejemplo mezclas de isopropanol/agua. El método de copolimerización según la invención ocurre preferiblemente en agua ó en una mezcla de agua con hasta 60% en peso de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ó glicoles como solventes ó medios diluyentes. En particular se prefiere el uso de agua como único solvente.

Preferiblemente se lleva a cabo el método de copolimerización según la invención bajo considerable ó total exclusión de ácido, preferiblemente en una corriente de aire inerte, por ejemplo una corriente de nitrógeno.

El método de copolimerización según la invención puede ser llevado a cabo en los aparatos tradicionales de los métodos de polimerización. Aquí figuran marmitas con agitación, marmitas con agitación en cascada, autoclaves, reactores de tubos y amasador.

El método de copolimerización según la invención ocurre comúnmente a temperatura en el rango entre 0 y 300°C, preferiblemente en el rango entre 40 y 120°C. Comúnmente, la duración de la polimerización está en el rango entre 0,5 y 15 horas y en particular en el rango de 2 a 6 horas. Para el éxito de la polimerización, la presión dominante tiene un significado secundario, y por regla general está en el rango de 800 mbar a 2 bar y frecuentemente está a presión ambiente. Para uso de solventes de alta volatilidad ó de monómeros de alta volatilidad, también la presión puede ser más alta.

Según la elección de las condiciones de polimerización, por regla general los copolimerizados obtenibles según la invención exhiben un peso molecular (P<sub>m</sub>) promedio en el rango de 1.000 a 200.000. En vista del empleo, se prefieren los polimerizados con peso molecular promedio entre 5.000 y 100.000. El peso molecular (P<sub>m</sub>) promedio puede ser definido en forma común mediante cromatografía de permeación en gel, como se explica en los ejemplos. Los valores K de los copolimerizados obtenibles según la invención, definido según el método indicado abajo, están preferiblemente en el rango de 20 a 45.

Si se lleva a cabo el método según la invención como polimerización en solvente en agua, para muchos objetos de aplicación no es necesaria la eliminación del agua. Además, puede llevarse a cabo de una forma usual un aislamiento del polimerizado obtenible según la invención, por ejemplo mediante secado por atomización de la mezcla de polimerización. Si la polimerización se lleva cabo en un solvente ó mezcla solvente volatilizable con vapor de agua, puede retirarse el solvente mediante la conducción de vapor de agua, por lo que se obtiene una solución ó dispersión acuosa del copolimerizado.

## ES 2 301 055 T3

Se prefieren los copolimerizados extraídos en forma de una solución ó dispersión acuosa. El contenido de materia seca asciende preferiblemente a 10 a 80% en peso, en particular 30 a 65% en peso.

Los copolímeros de ácido metacrílico con ácido (poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol)-monometacrílico obtenibles según la invención, en particular el copolímero de ácido metacrílico con polietilenglicol mono(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquil) monometacrilatos son apropiados de modo sobresaliente como medio adicional para preparaciones que contienen cemento, como hormigón ó mortero y se distinguen en particular por propiedades superiores respecto a su efecto de licuefacción. Por ello la presente invención se refiere también a los copolímeros obtenibles según el método de la invención y en particular los copolímeros del polietilenglicolmono (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquil) monometacrilato con ácido metacrílico, así como su empleo en preparaciones que contiene cemento, en particular como plastificante de hormigón.

Por cemento se entiende por ejemplo cemento Portland, cemento de alúmina ó cemento mezclado, cemento puzolánico, cemento de escoria u otros tipos. En especial los copolimerizados según la invención son apropiados para mezclas de cemento, las cuales como componente de cemento contienen preponderantemente y en particular como mínimo 80% en peso de cemento Portland, referido al componente de cemento. A esto los copolímeros son usados por regla general en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente 0,05 a 3% en peso, referido al peso total del cemento en la preparación de cemento.

Los polimerizados pueden ser suministrados a la preparación de cemento lista para el uso, en forma sólida ó como solución acuosa. También puede formularse el presente copolimerizado con el cemento y de esto realizar la preparación de cemento lista para el uso. Preferiblemente se usa el copolímero en forma líquida, es decir disuelto, como emulsión ó como suspensión, por ejemplo en forma de la solución de polimerización que origina la producción, para la realización de la preparación que contiene cemento y por consiguiente para el amasado.

Los polímeros de la invención pueden también ser usados en combinación con los plastificantes de hormigón y/o licuefactores de hormigón conocidos a base de sulfonato de condensado de formaldehído-naftalina, sulfonato de condensado de formaldehído-melamina, condensado de formaldehído-ácido fenolsulfónico, sulfonatos y gluconatos de lignina. Además ellos pueden ser usados conjuntamente con celulosas como por ejemplo hidroxialquilcelulosas, almidones ó derivados de éstos. También ellos pueden ser empleados en combinación con polietenóxidos de molécula grande (peso molecular promedio P<sub>m</sub> en el rango de 100.000 a 8.000.000).

Además, la preparación que contiene cemento puede mezclarse con aditivos comunes como generadores de oclusiones de aire, medio de expansión, medio hidrofóbico, retardador de ligación, acelerador de ligación, medio protector contra las heladas, medio espesante, pigmentos, inhibidores de corrosión, medio para dar fluidez, ayuda para meter a presión, estabilizadores ó microesferas huecas. Por ejemplo, tales aditivos son descritos en la EN 934.

En principio, también los polimerizados según la invención pueden ser usados conjuntamente con polimerizados formadores de película. Entre ellos se entienden tales polimerizados cuya temperatura de transición al vidrio es menor ó igual a 65°C, preferiblemente menor ó igual a 50°C, particularmente preferido menor ó igual a 25°C y muy especialmente preferido menor ó igual a 0°C. Por medio de la relación establecida por Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser.II) 1, 1956, 123) entre la temperatura de transición al vidrio de los homopolimerizados y la temperatura de transición al vidrio de los copolímeros, el experto está en condiciones de elegir polímeros adecuados. Son ejemplos disponibles en el mercado de polimerizados adecuados para este objeto, polimerizados estírol-butadieno y estírol-acrilatos (ver por ejemplo H. Lutz en D. Distler (editor), "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley- VCH, Weinheim 1999, Cap. 10.3 y 10.4, p. 230-252).

Además, frecuentemente es ventajoso cuando los polimerizados según la invención se usan conjuntamente con antiespumantes. Así se evita que al preparar el material mineral de construcción listo para el uso, se genere mucho aire en forma de oclusiones en el hormigón, las cuales reducirían la solidez del material fraguado mineral de construcción. Los antiespumantes adecuados abarcan en particular antiespumantes a base de óxido de polialquileño, trialquilsulfatos, como tributilsulfato y silicona. Igualmente son adecuados los productos de etoxilación y los productos de propoxilación de alcoholes con 10 a 20 átomos de carbono. Igualmente son adecuados los diésteres de alquilenglicoles ó bien de polialquilenglicoles así como otros antiespumantes comunes. Comúnmente los antiespumantes son usados en cantidades de 0,05% en peso a 10% en peso y preferiblemente de 0,5% a 5% en peso, referido al polimerizado.

Los antiespumantes pueden ser combinados de diferentes formas con el polímero. Por ejemplo si el polímero existe como solución acuosa, el antiespumante puede ser añadido a la solución de polímero, sólido ó disuelto. Si el antiespumante no es soluble en la solución acuosa de polímero, entonces pueden añadirse emulsificantes ó coloides protectores para su estabilización.

Si el polimerizado según la invención está en forma de un material sólido, como resulta por ejemplo de un secado por atomización ó de una granulación por lecho fluidizado de rocío, así puede mezclarse el antiespumante como sólido ó producirse conjuntamente con el polímero durante el proceso de secado por atomización ó en el proceso de granulación por lecho fluidizado de rocío.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención.

## ES 2 301 055 T3

### A Analítica

#### a) Definición del valor K

- 5 Se definieron los valores K de soluciones acuosas de sales de sodio de copolimerizados, según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, tomo 13, 58-64 y 71-74 (1932), en solución acuosa a un pH de 7, una temperatura de 25°C y una concentración de polímero de la sal de sodio del copolimerizado de 1% en peso.

#### 10 b) Definición del contenido de materia seca

- La definición ocurre por medio del aparato de análisis MA 30 de la compañía Satorius. A esto, se pesa una cantidad definida de muestra (aproximadamente 0,5 a 1 g) en una lámina de aluminio, y se seca hasta obtener peso constante a 90°C. El contenido porcentual de materia seca (MS) se calcula como sigue:  $MS = \text{Peso final} \times 100 / \text{Peso inicial}$  [% en peso]

#### c) Definición del peso molecular

- 20 La definición del número promedio de peso molecular y el peso promedio de peso molecular ocurre mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) con eluyente acuoso.

Se realiza la CPG mediante una combinación de aparatos de la compañía Agilent (serie 1100). Esta incluye:

- |    |                           |                 |
|----|---------------------------|-----------------|
| 25 | Desgasificador            | Modelo G 1322 A |
|    | Bomba isocrática          | Modelo G 1310 A |
|    | Automuestreador           | Modelo G 1313 A |
| 30 | Horno de columna          | Modelo G 1316 A |
|    | Módulo de conducción      | Modelo G 1323 B |
| 35 | Refractómetro diferencial | Modelo G 1362 A |

En caso de que el polímero esté disuelto en agua, sirve como eluyente un tampón (pH=7,0) TRIS 0,08 mol/l + 0,15 mol/l de iones cloruro de NaCl y HCl, en agua destilada.

- 40 La separación tuvo lugar en una combinación de columnas de separación. Se usaron las columnas No. 787 y 788 (cada una de 8 x 30 mm) de la compañía PSS con material de separación lineal GRAL BIO. La velocidad de flujo fue de 0,8 ml/min a una temperatura de columna de 23°C.

- 45 La calibración ocurrió con patrones de polietenóxido de la compañía PPS con peso molecular de 194 a 1.700.000 [mol/g].

#### d) Analítica de RMN (Determinación del rendimiento)

- 50 Para la determinación del rendimiento del polialquilenglicol, se retiraron muestras de la mezcla de reacción a diferentes puntos de tiempo y éstas se mezclaron con algo de ácido trifluoroacético. Se examinaron las muestras mediante espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN a 20°C, donde sirvió como señal de referencia la señal del grupo terminal del polialquilenglicol (en el caso de un polialquilenglicolmetil éter la señal cerca a 3,4 ppm), la cual coincidió para el reactante y el producto. Para la determinación del rendimiento se definió la integral de una señal característica para el producto de reacción, por regla general la señal del protón metílico junto al oxígeno del grupo éster (por regla general cerca a aproximadamente 4,3 ppm) y se fijó la relación con la integral del grupo terminal.

### B Producción del éster del ácido monometacrílico con poli- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ alquilenglicol

- 60 Ejemplo de comparación 1

- En un reactor de vidrio de 1 litro precalentado a 80°C, con agitador de ancla, termómetro y enfriador de reflujo se colocaron uno tras otro 350 g de polietilenglicolmonometiléter ( $M = 1000 \text{ g/mol}$ ), 57,74 g de anhídrido metacrílico, 0,315 g de 2,6-di-tert.-butil- 4- metilfenol, 0,031 g de 4-hidroxi- N, N-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo y 3,50 g de trietilamina. Luego se dejó reaccionar el contenido por 6 horas bajo agitación a 80°C de temperatura interior. Luego se añadieron 224,43 g de agua desmineralizada y se agitó por 5 horas más a 80°C. Finalmente se enfrió el contenido de reactor.

## ES 2 301 055 T3

Se controló el rendimiento (antes de la adición de agua) mediante espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN. En esto se retiraron muestras de la mezcla de reacción después de 60, 180 y 360 minutos (aproximadamente 100 mg), se disolvieron y midieron en 1 ml de cloroformo deuterado bajo adición de 1 gota de ácido trifluoroacético. El rendimiento correspondió en esto al cociente entre la cantidad del polietilenglicolmonometiléter añadido y la cantidad del monometacrilato de polietilenglicolmono metiléter formado. En la Tabla 1 se agrupan los resultados.

### Ejemplo 1

En un reactor de vidrio de 1 litro precalentado a  $80^\circ\text{C}$ , con agitador de ancla, termómetro, enfriador de reflujo, entrada de gas y embudo de separación se añadieron 350 g de metilpolietilenglicol ( $M = 1000 \text{ g/mol}$ ), 0,315 g de 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol, 31 mg de 4-hidroxi-N, N-2,2,6,6-tetra metilpiperidin-1-oxilo y 5,56 g de carbonato de sodio (anhidro). Se calentó la mezcla mediante introducción de aire a  $80^\circ\text{C}$ . Luego se añadieron 57,74 g de anhídrido metacrílico y se dejó reaccionar 3 horas a  $80^\circ\text{C}$ . Después se añadieron 225,4 g de agua y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Se definió el rendimiento respectivamente para 10, 60 y 180 minutos luego de la adición de anhídrido metacrílico mediante la toma de muestras, según el método descrito para el ejemplo de comparación 1. En la Tabla 1 se agrupan los resultados.

### Ejemplo 2

En un reactor de vidrio de 1 litro precalentado a  $80^\circ\text{C}$ , con agitador de ancla, termómetro, enfriador de reflujo, entrada de gas y embudo de separación se añadieron 350 g de metilpolietilenglicol ( $M = 4714 \text{ g/mol}$ ), 70 mg de 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol, 7 mg de 4-hidroxi-N, N-2,2,6,6-tetra metilpiperidin-1-oxilo y 1,21 g de carbonato de sodio (anhidro). Se calentó la mezcla mediante introducción de aire a  $80^\circ\text{C}$ . Luego se añadieron 12,55 g de anhídrido metacrílico y se dejó reaccionar 3 horas a  $80^\circ\text{C}$ . Después se añadieron 196,7 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente.

Se definió el rendimiento respectivamente para 15, 75 y 180 minutos luego de la adición de anhídrido metacrílico mediante la toma de muestras, según el método descrito para el ejemplo de comparación 1. En la Tabla 1 se agrupan los resultados.

### Ejemplo 3

En un reactor de vidrio de 1 litro con agitador de ancla, termómetro, entrada de gas, puente de destilación y embudo de separación se añadieron 375 g de metilpolietilenglicol ( $M = 4714 \text{ g/mol}$ ), 37,5 g de tolueno y 2,23 g de potasa cáustica acuosa 50% en peso. Se calentó a  $140^\circ\text{C}$  de temperatura interior y se destiló por completo el tolueno y agua bajo una corriente de nitrógeno. A continuación se enfrió a  $90^\circ\text{C}$ , se introdujo aire y se añadió uno tras otro 2,9 mg de 4-hidroxi-N,N-2,2,6,6- tetrametilpiperidin-1-oxilo, 194,7 mg de 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol y 12,88 g de anhídrido metacrílico. Se dejó reaccionar tres horas a  $90^\circ\text{C}$  bajo agitación, se revisó el rendimiento mediante espectroscopía  $^1\text{H}$ -RMN, se diluyó con 210,30 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente.

### Ejemplo 4

En un reactor de vidrio de 1 litro, con agitador de ancla, termómetro, entrada de gas, puente de destilación y embudo de separación se añadieron 450 g de metilpolietilenglicol ( $M = 1.000 \text{ g/mol}$ ), 90 g de tolueno y 9,0 g de sosa cáustica acuosa 50% en peso, y se calentó a  $140^\circ\text{C}$  de temperatura interior. Se retiró por completo el tolueno y agua bajo una corriente de nitrógeno. A continuación se enfrió a  $90^\circ\text{C}$ , se introdujo aire y se añadió uno tras otro 17,7 mg de 4-hidroxi-N,N-2,2,6,6- tetrametilpiperidin-1-oxilo, 17,7 mg de acetato de cerio (III) y 79,78 g de anhídrido metacrílico. Se dejó reaccionar tres horas a  $90^\circ\text{C}$  bajo agitación, se revisó el rendimiento mediante espectroscopía  $^1\text{H}$ -RMN, se diluyó con 292,50 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente.

### Ejemplo 5

En un reactor de vidrio de 1 litro, con agitador de ancla, termómetro, entrada de gas, enfriador de reflujo y embudo de separación se añadieron 350 g de metilpolietilenglicol ( $M = 1.000 \text{ g/mol}$ ), 0,321 g de 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol, 32,1 mg de 4-hidroxi-N,N-2,2,6,6- tetrametilpiperidin-1-oxilo y 5,56 g de carbonato de sodio (anhidro). Se calentó la mezcla bajo corriente de aire a  $80^\circ\text{C}$  Luego se añadieron 57,74 g de anhídrido metacrílico y se dejó reaccionar 3 horas a  $80^\circ\text{C}$ . A continuación se diluyó con 226 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente.

Se definió el rendimiento respectivamente para 10, 60 y 180 minutos luego de la adición de anhídrido metacrílico, mediante la toma de muestras según el método descrito para el ejemplo de comparación 1. En la Tabla 1 se agrupan los resultados.

TABLA 1

*Rendimiento de la reacción y dependencia frente al tiempo*

| Ejemplo de comparación 1 |                 | Ejemplo 1    |                 | Ejemplo 2    |                 | Ejemplo 5    |                 |
|--------------------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|
| Tiempo [min]             | Rendimiento [%] | Tiempo [min] | Rendimiento [%] | Tiempo [min] | Rendimiento [%] | Tiempo [min] | Rendimiento [%] |
| 60                       | 40              | 15           | 63              | 10           | 90              | 10           | 83              |
| 180                      | 55              | 75           | 91,5            | 60           | 99              | 60           | 100             |
| 360                      | 68              | 180          | > 98            | 180          | 100             | 180          | 100             |

Mediante lo indicado en la Tabla 1, mediante espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN se reconoce, que con el método según la invención se alcanzan mayores velocidades de reacción y de modo simultáneo mayores rendimientos. Además, en los ejemplos según la invención, después de un tiempo de reacción de 3 horas no hay ya anhídrido metacrílico detectable mientras que en el ejemplo de comparación aún después de 6 horas todavía hay presente anhídrido metacrílico.

#### C Método de polimerización

##### Ejemplo de comparación 2

En un reactor de vidrio de 1 litro, con agitador de ancla, termómetro, entrada de gas, enfriador de reflujo y varios recipientes de alimentación se colocaron 359,63 g de agua y se calentó a 80°C. Luego bajo corriente de nitrógeno se dosificaron al mismo tiempo agitando, a temperatura interior de 80°C, las alimentaciones 1 y 2 siguientes en forma continua desde el inicio y por un período de 4 horas con tasa de adición constante. Para completar la copolimerización se dejó después una hora a 80°C para que postpolimerizara. A continuación se enfrió a temperatura ambiente y se neutralizó la mezcla con sosa cáustica 50% en peso.

La solución obtenida tenía un contenido de materia seca de 34,4% en peso y un valor de pH de 6,7. El valor K del polimerizado estuvo en 36,5.

Alimentación 1: Mezcla de 389,23 g de la mezcla acuosa del ejemplo de comparación 1 con 18,60 g de ácido metacrílico y 2,72 g de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Alimentación 2: 1,90 g de peroxodisulfato de amonio disueltos en 17,11 g de agua.

##### Ejemplo de polimerización P1

En un reactor de vidrio de 1 litro, con agitador de ancla, termómetro, entrada de nitrógeno, enfriador de reflujo y varios recipientes de alimentación se colocaron 384,75 g de agua y se calentó a 80°C. Luego bajo corriente de nitrógeno se dosificaron agitando, a temperatura interior de 80°C, las alimentaciones 1 y 2 en un período de 4 horas en forma continua desde el inicio con tasa de adición constante. Para completar la copolimerización, después de terminar la alimentación 1 se dejó una hora más para que postpolimerizara, luego se enfrió el contenido del reactor y se neutralizó la mezcla con sosa cáustica 50% en peso.

La solución obtenida tenía un contenido de materia seca de 34,1% en peso y un valor de pH de 6,8. El valor K del polimerizado estuvo en 37,0.

Alimentación 1: Mezcla de 390,92 g de la solución acuosa obtenida en el ejemplo 1 con 31,58 g de ácido metacrílico y 2,86 g de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Alimentación 2: 2,00 g de persulfato de amonio disueltos en 18,00 g de agua.

##### Ejemplo de polimerización P2

En un reactor de vidrio de 1 litro, con agitador de ancla, termómetro, entrada de nitrógeno, enfriador de reflujo y varios recipientes de alimentación se colocaron 295,37 g de agua y se calentó a 60°C. Luego bajo corriente de nitrógeno se dosificaron al mismo tiempo desde el inicio en forma continua agitando, a temperatura interior de 60°C, la alimentación 1 en un tiempo de 4 horas y la alimentación 2 en un tiempo de 4,5 horas. Para completar la copolimerización, después de terminar la alimentación 1 se dejó una hora más para que postpolimerizara, luego se enfrió el contenido del reactor y se neutralizó la mezcla con sosa cáustica 25% en peso.

## ES 2 301 055 T3

La solución obtenida tenía un contenido de materia seca de 29,3% en peso y un valor de pH de 6,9. El valor K del polimerizado estuvo en 43,8, el número promedio de peso molecular  $M_n$  fue 21.000 y el peso promedio de peso molecular  $M_p$  ascendió a 65.000 dalton.

- 5 Alimentación 1: Mezcla de 250 g de la solución acuosa obtenida en el ejemplo 2 con 10,16 g de ácido metacrílico y 0,97 g de mercaptoetanol. Alimentación 2: 24,55 g de solución acuosa de peroxodisulfato de amonio 7%.

### Ejemplo de polimerización P3

- 10 En un reactor de vidrio de 1 litro, con agitador de ancla, termómetro, entrada de nitrógeno, enfriador de reflujo y varios recipientes de alimentación se colocaron 289,02 g de agua y se calentó a 60°C. Luego bajo corriente de nitrógeno se dosificaron al mismo tiempo desde el inicio en forma continua agitando, a temperatura interior de 60°C, la alimentación 1 en un tiempo de 4 horas y la alimentación 2 en un tiempo de 4,5 horas. Para completar la copolimerización, después de terminar las alimentaciones se dejó una hora más para que postpolimerizara, luego se enfrió el  
15 contenido del reactor y se neutralizó la mezcla con sosa cáustica 25% en peso.

La solución obtenida tenía un contenido de materia seca de 29,6% en peso y un valor de pH de 6,8. El valor K del polimerizado estuvo en 44,1, el número promedio de peso molecular  $M_n$  fue 16.400 y el peso promedio de peso molecular  $M_p$  ascendió a 89.000 dalton.

- 20 Alimentación 1: Mezcla de 250 g de la solución acuosa obtenida en el ejemplo 2 con 4,26 g de ácido metacrílico y 0,41 g de mercaptoetanol. Alimentación 2: 15,56 g de solución acuosa de peroxodisulfato de amonio 7%.

### Ejemplo de polimerización P4

- 25 En un reactor de vidrio de 1 litro, con agitador de ancla, termómetro, entrada de nitrógeno, enfriador de reflujo y varios recipientes de alimentación se colocaron 216 g de agua y se calentó a 60°C. Luego bajo corriente de nitrógeno se dosificaron al mismo tiempo desde el inicio en forma continua agitando, a temperatura interior de 60°C, la alimentación 1 y la alimentación 2 en un tiempo de 4 horas. Después de terminar las alimentaciones se dosifican una vez más en el  
30 lapso de una hora, 0,24 g de peroxodisulfato de sodio disueltos en 5,88 g de agua y finalmente se deja postpolimerizar una hora más a 60°C. Se enfrió el contenido del reactor y se neutralizó la mezcla con sosa cáustica 50%.

- 35 La solución obtenida tenía un contenido de materia seca de 30,0% en peso y un valor de pH de 7,2. El valor K del polimerizado estuvo en 40,3, el número promedio de peso molecular  $M_n$  fue 10.000 y el peso promedio de peso molecular  $M_p$  ascendió a 48.400 dalton.

- 40 Alimentación 1: Mezcla de 258,5 g de la solución acuosa obtenida en el ejemplo 3 con 11,51 g de ácido metacrílico, 0,96 g de mercaptoetanol y 77,5 g de agua. Alimentación 2: 1,47 g de peroxodisulfato de amonio disueltos en 35,25 g de agua.

### Ejemplo de polimerización P5

- 45 En un reactor de vidrio de 1 litro, con agitador de ancla, termómetro, entrada de nitrógeno, enfriador de reflujo y varios recipientes de alimentación se colocaron 228,16 g de agua y se calentó a 80°C. Luego bajo corriente de nitrógeno se dosificaron al mismo tiempo desde el inicio en forma continua agitando, a temperatura interior de 80°C, la alimentación 1 y la alimentación 2 en un tiempo de 4 horas. Después de terminar las alimentaciones se dosifican una vez más en el lapso de una hora, 0,77 g de peroxodisulfato de sodio disueltos en 6,90 g de agua y finalmente se deja postpolimerizar una hora más a 80°C. Se enfrió el contenido del reactor y se neutralizó la mezcla con sosa cáustica 30%.

- 50 La solución obtenida tenía un contenido de materia seca de 40,5% en peso y un valor de pH de 7,0. El valor K del polimerizado estuvo en 37,5, el número promedio de peso molecular  $M_n$  fue 8.800 y el peso promedio de peso molecular  $M_p$  ascendió a 39.500 dalton.

- 55 Alimentación 1: Mezcla de 395,4 g de la solución acuosa obtenida en el ejemplo 4 con 45,5 g de ácido metacrílico y 2,42 g de mercaptoetanol. Alimentación 2: 3,07 g de peroxodisulfato de amonio disueltos en 27,6 g de agua.

### Ejemplo de polimerización P6

- 60 En un reactor de vidrio de 1 litro, con agitador de ancla, termómetro, entrada de nitrógeno, enfriador de reflujo y varios recipientes de alimentación se colocaron 255 g de agua y se calentó a 100°C (reflujo). Luego bajo corriente de nitrógeno se dosificaron al mismo tiempo desde el inicio en forma continua agitando, a temperatura interior de 100°C, la alimentación 1 dentro de un lapso de 5 horas y la alimentación 2 y la alimentación 3 en un tiempo de 5 horas 15 minutos. Para completar la copolimerización, después de terminar las alimentaciones se dejó una hora más para que postpolimerizara, luego se enfrió el contenido del reactor y se neutralizó la mezcla con sosa cáustica 50% en peso.

- 65 La solución obtenida tenía un contenido de materia seca de 40,4% en peso y un valor de pH de 6,5. El valor K del polimerizado estuvo en 36,9, el número promedio del peso molecular  $M_n$  fue 8.200 y el peso promedio  $M_p$  del peso molecular ascendió a 39.500 dalton.

## ES 2 301 055 T3

Alimentación 1: Mezcla de 200 g de la solución acuosa obtenida en el ejemplo 1 con 25,25 g de ácido metacrílico y 45,1 g de agua. Alimentación 2: 22,52 g de solución acuosa de peroxodisulfato (15% en peso). Alimentación 3: 17,51 g de solución acuosa de hipofosfito de sodio (45% en peso).

### D Prueba de técnica de aplicación de los polímeros P1 a P6 como plastificante de hormigón

La prueba se realizó mediante el método de prueba para plastificante de hormigón basado en la EN 196 ó bien DIN 18555 parte 2, explicados en detalle a continuación.

#### Equipos

- Mezclador tipo 203 (compañía Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)
- Cronómetro
- Balanza de laboratorio (exactitud  $\pm 1$  g)
- Mesa de extensión d= 300 mm (compañía Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)
- Embudo de decantación
- Embudo de goteo con manguera de conexión
- Espátula
- Equipo para medición del contenido de inclusiones de aire (compañía Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)
- Mesa de agitación tipo 2.0233 (compañía Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)

#### Materiales de empleo

Cemento: Suplemento 1:3. Línea de cribado 0/2.

Por cada 1.000 g de arena normalizada CEN I; CEN II y CEN III; 1.000 g de cemento de Heidelberg CEM 142.5 (planta de Wetzlar); 440 g de agua: De eso resulta un cociente de masa de agua a masa de cemento (A/C) de 0,44.

Plastificante: El plastificante es adicionado 1 d antes de la prueba con 0,3% de un antiespumante adecuado (por ejemplo Degresal SD21), referido a la solución de plastificante. La adición de plastificante es calculada como sustancia sólida, referida a la parte de cemento. Para el cálculo de la cantidad total de agua para el ajuste de los valores A/C, se tiene en cuenta la cantidad de agua añadida a través del plastificante.

#### Realización de la prueba

##### a) Producción del mortero

Se mezcla de modo homogéneo la cantidad total de mezcla seca (cemento+arena) a aproximadamente 23°C por 1 minuto, con un mezclador de mortero según DIN EN 196. A continuación se dosifican continuamente los componentes húmedos (agua y solución acuosa de plastificante de hormigón + antiespumante) por medio de un embudo de goteo, en un período de aproximadamente 15 segundos. Luego de 1 minuto de agitación adicional, está terminada la producción del mortero.

##### b) Prueba de extensión según DIN 18555 parte 2

Para la definición de la masa de extensión, se coloca el embudo de decantación en forma concéntrica al disco de vidrio sobre la mesa de extensión, se coloca el mortero en tres capas y cada capa es comprimida apretándola con la espátula. Durante la colocación, el embudo de decantación es empujado con una mano sobre el disco de vidrio. El mortero sobrante es retirado y las tres superficies de la mesa de extensión son, dado el caso, limpiadas. Finalmente, el embudo de decantación es extraído lentamente en forma vertical hacia arriba y se extiende el mortero sobre la placa de vidrio con 15 golpes. Ahora se mide el diámetro del mortero extendido en dos direcciones perpendiculares una de otra. Se da el resultado en cm como media aritmética de las dos mediciones. La definición se da 5, 30, 60 y 90 minutos después de la adición de los componentes húmedos. Antes de cada medición, el mortero es agitado brevemente con la mano.

## ES 2 301 055 T3

### c) Contenido de aire del mortero, basado en DIN 18555 parte 2 (oclusiones de aire)

Se mide el contenido de aire del mortero fresco con un aparato de prueba ajustado, de una capacidad de 1 dm<sup>3</sup> según el método de compensación de presión. Para ello se llena el recipiente de 1 litro del aparato de medición del contenido de aire, sin compactación adicional.

A continuación se coloca la parte superior del aparato de prueba sobre el canto pulido limpio del recipiente y se cierra el equipo. Se llena con agua el volumen aún libre del aparato. Se provoca una presión definida en la cámara. Luego de ocurrida la compensación de la presión, se lee el contenido de aire ocluido directamente sobre la escala colocada en la parte superior. El contenido de aire ocluido extraído se da, como fracción de volumen en porcentaje, con una exactitud de 0,1%.

TABLA 2

*Resultado de la prueba de técnica de aplicación*

| Ejemplo de polimerización                                                                                                                        | Dosificación de plastificante | Aire ocluido (%) | Masa de Extensión (cm) 5 min | Masa de Extensión (cm) 30 min | Masa de Extensión (cm) 60 min | Masa de Extensión (cm) 90 min |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Ejemplo de comparación                                                                                                                           | 0,2 %                         | 4,0              | 20,9                         | 16,7                          | 15,5                          | 14,7                          |
| Ejemplo 1                                                                                                                                        | 0,2 %                         | n.b.             | 22,9                         | 21,3                          | 20,3                          | 17,8                          |
| Ejemplo 2                                                                                                                                        | 0,2 %                         | 3,9              | 22,5                         | 20,8                          | 19,7                          | 18,4                          |
| Ejemplo 3                                                                                                                                        | 0,2 %                         | 4,1              | 16,9                         | 16,4                          | 15,6                          | 14,8                          |
| Ejemplo 4                                                                                                                                        | 0,2 %                         | 4,1              | 23,0                         | 19,3                          | 18,7                          | 17,2                          |
| Ejemplo 5                                                                                                                                        | 0,2 %                         | 3,8              | 24,1                         | 20,8                          | 19,5                          | 17,2                          |
| Ejemplo 6                                                                                                                                        | 0,2 %                         | 3,7              | 22,2                         | 18,3                          | 16,8                          | 15,8                          |
| * La información sobre la dosificación se refiere a la masa seca en los respectivos plastificantes, referido a la masa de cemento en el mortero. |                               |                  |                              |                               |                               |                               |

Los resultados de la prueba de la técnica de aplicación (Tabla 2) prueban que los copolimerizados según la invención muestran una licuefacción superior a la de los productos obtenidos según los dictados del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de ésteres del ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol mediante la transformación en presencia de una base del anhídrido metacrílico A con un compuesto P de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol que tiene por lo menos un grupo OH, donde la base es elegida de entre un grupo de compuestos básicos, los cuales tienen a 90°C una solubilidad en el compuesto P de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol no mayor a 10 g/l y la relación molar de anhídrido metacrílico a poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol está en el rango de 1:1 a 1,095:1.

2. Método según la reivindicación 1, donde el compuesto básico es elegido de entre hidróxidos, óxidos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de metales mono ó divalentes.

3. Método según la reivindicación 1, donde el compuesto básico es un hidróxido de metal alcalino ó carbonato de metal alcalino.

4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde la base es usada en una cantidad de 0,05 a 0,5 equivalentes de base, referida al compuesto P de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol.

5. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde se realiza la transformación de anhídrido metacrílico con compuesto P en presencia de un inhibidor de polimerización.

6. Método según la reivindicación 5 donde el inhibidor de polimerización es elegido de entre nitróxidos estéricamente impedidos, compuesto de cerio (III) y fenoles estéricamente impedidos y sus mezclas así como sus mezclas con oxígeno.

7. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde la transformación tiene lugar en una mezcla de reacción que contiene por lo menos 0,2% de agua en peso.

8. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde la reacción tiene lugar en ausencia de solvente.

9. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto P de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol es un polietilenglicolmono (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) alquiléter.

10. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto P de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol tiene un número promedio de peso molecular en el rango de 400 a 10.000.

11. Método para la producción de copolímeros de ácido metacrílico con ésteres de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol, incluyendo

i) Producción de un éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol mediante la transformación de anhídrido metacrílico con un compuesto P de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenglicol que tiene por lo menos un grupo OH, en presencia de una base según una de las reivindicaciones precedentes, y

ii) Copolimerización por radicales del éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol obtenido en la etapa i) con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y, dado el caso, con otros monómeros etilénicos insaturados.

12. Método según la reivindicación 11, donde la relación molar del éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol obtenido a ácido metacrílico está en el rango de 1:1 a 1:20.

13. Método según las reivindicaciones 11 ó 12, donde se realiza la polimerización en presencia de un regulador de peso molecular.

14. Método según la reivindicación 13, donde el regulador de peso molecular es usado en una cantidad de 0,05% en peso a 10% en peso referido a la cantidad total de los monómeros a ser polimerizados.

15. Método según la de las reivindicaciones 11 a 14, donde se realiza la polimerización en un medio de reacción acuoso.

16. Método según una de las reivindicaciones 11 a 15, donde el éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol es un monometacrilato de polietilenglicolmono (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) alquiléter.

17. Método según una de las reivindicaciones 11 a 16, donde el éster de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol obtenido en la etapa i) sin aislamiento es copolimerizado en la etapa ii) con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y, dado el caso, con otros monómeros etilénicos insaturados.

18. Copolímeros de ésteres, de ácido monometacrílico con poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenglicol obtenibles mediante un método según una de las reivindicaciones 11 a 17.

## ES 2 301 055 T3

19. Copolímeros según la reivindicación 18 de monometacrilato de polialquilenglicolmono C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquiléter con ácido metacrílico.

20. Empleo de un copolímero según la reivindicación 18 ó 19 como aditivo licuefactor en preparaciones que  
5 contienen cemento.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65