



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 295 586**

(51) Int. Cl.:

C08G 65/28 (2006.01)

C08G 65/332 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03728021 .1**

(86) Fecha de presentación : **02.05.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1507815**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2005**

(54) Título: **Procedimiento de producción para producto de adición de óxido de alquileno y mezcla de cemento que lo contiene.**

(30) Prioridad: **21.05.2002 JP 2002-146663**

(73) Titular/es: **NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd.**
1-1, Koraibashi 4-chome
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0043, JP

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

(72) Inventor/es: **Inaoka, Toru;**
Onda, Yoshiyuki;
Tanaka, Hiromichi y
Hirata, Tsuyoshi

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción para producto de adición de óxido de alquíleno y mezcla de cemento que lo contiene.

5 Procedimientos de producción para producto de adición de óxido de alquíleno y sus derivados.

Campo técnico

La presente invención se refiere a procedimientos de producción para un producto de adición de óxido de alquíleno, 10 un éster de (met)acrilato y un copolímero (met)acrílico. Más particularmente, la presente invención se refiere a: un procedimiento de producción para un producto de adición de óxido de alquíleno de peso molecular elevado llevando a cabo un procedimiento específico de reacción de adición; y procedimientos de producción excelentes e importantes para un éster de (met)acrilato y un copolímero (met)acrílico.

15 Antecedentes de la técnica

Se obtiene un producto de adición de óxido de alquíleno haciendo que un óxido de alquíleno se adicione a un compuesto que contenga grupos hidroxilos (por ejemplos alcoholes) y, por ejemplo, útil para obtener un ácido polícarboxílico que sea apropiado para un agente reductor de agua AE de gran rendimiento, obteniéndose el ácido polícarboxílico llevando a cabo una reacción de esterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un ácido carboxílico insaturado (por ejemplo, ácido (met)acrílico) o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, introduciendo de este modo un grupo insaturado en el producto de adición de óxido de alquíleno, y llevando a cabo después de esto la copolimerización del producto resultante con un ácido carboxílico insaturado. El producto de adición de óxido de alquíleno se ha usado hasta ahora en gran medida como materia prima para polímeros que se usan para usos tales como de aditivos para el 20 cemento. En tales casos, es bien sabido que es preferible para potenciar los rendimientos tales como la dispersabilidad que el producto de adición de óxido de alquíleno tenga un peso molecular elevado.

Un procedimiento favorable para producir el producto de adición de óxido de alquíleno que tiene un peso molecular elevado es hacer que se adicione una mayor cantidad de óxido de alquíleno al compuesto que contiene grupos hidroxilo. Sin embargo, en este caso, el volumen del producto resultante es mucho mayor que el volumen de las materias primas cargadas. Por lo tanto, solía ser necesario utilizar un reactor con una forma especial o usar un aparato agitador especial con lo cual ha habido diversas limitaciones en los equipos de producción utilizables.

Además, como otro problema que surge cuando se produce el producto de adición de óxido de alquíleno haciendo que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto que contiene grupos hidroxilos, se da también el siguiente problema: cuando la cantidad de agua existente en el sistema es elevada en esta reacción de adición, se incrementan los subproductos (por ejemplo, poli(óxido de alquíleno). Es decir, se puede también concebir la utilización de equipos ordinarios con el volumen de materias primas cargadas reduciéndose en consideración con el volumen del producto. Sin embargo, cuando el volumen de las materias primas cargadas es reducido, la cantidad de agua que se mezcla a partir de 35 un aparato es tan elevada respecto de la cantidad de materias primas que ocasiona un incremento de los subproductos.

Además, si los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno) se incrementan tal como se ha mencionado anteriormente, se da el problema de tener una mala influencia de manera que el rendimiento de reacción y la selectividad de reacción se reduce cuando se llevan a cabo diversas reacciones usando el producto de adición de óxido de alquíleno, particularmente, cuando se produce un éster de (met)acrilato llevando a cabo una reacción de esterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y ácido (met)acrílico o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, o cuando se produce un copolímero (met)acrílico llevando a cabo una reacción de polimerización de un componente de monómero que incluye un éster de (met)acrilato obtenido llevando a cabo una reacción de esterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y ácido (met)acrílico o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico. En una explicación específica para el problema, se obtiene un subproducto, diéster de (met)acrilato cuando se lleva a cabo la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación, y este diéster de 45 (met)acrilato actúa como un agente reticulador cuando se lleva a cabo la reacción de polimerización, de manera que se obtiene un subproducto, un polímero reticulado de gran peso molecular.

Como un procedimiento de producción para el producto de adición de óxido de alquíleno usado como una materia prima para polímeros que se usan para usos tales como aditivo para el cemento, por ejemplo, el documento JP-A-220440/2001 revela un procedimiento de producción en el cual se suprime el contenido de agua de un líquido que contiene un catalizador y un alcohol hasta un valor no superior a un valor específico, y el documento JP-A-344883/2000 revela un procedimiento de producción en el cual se suprime el contenido de agua de un recipiente de reacción hasta un valor no superior a un valor específico secando el recipiente de reacción después de lavarlo con un disolvente, y el documento JP-A-236858/1998 revela un procedimiento de producción en el cual se lleva a cabo una reacción adición de óxido de alquíleno en condiciones específicas de temperatura. Sin embargo, actualmente aun no se 55 ha solucionado el problema de manera que: en el caso en que se produce el producto de adición de óxido de alquíleno con un peso molecular elevado, el volumen del producto resultante es mucho mayor que el volumen de las materias primas cargadas, por lo tanto, es necesario usar un reactor con una forma especial o usar un aparato agitador especial.

Descripción de la invención

Objetivo de la invención

- 5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar: un excelente procedimiento de producción para un producto de adición de óxido de alquíleno, mediante el cual se pueda obtener un producto de adición de óxido de alquíleno de peso molecular elevado con equipos de producción ordinarios aunque se suprima la formación de los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)); y un excelente procedimiento de producción para un éster de (met)acrilato y un excelente procedimiento de producción para un copolímero (met)acrílico, siendo tales procedimientos de producción importantes para el procedimiento de producción anterior del producto de adición de óxido de alquíleno.

Sumario de la invención

- 15 Los presentes inventores llevaron diligentemente estudios con el fin de solucionar los problemas anteriormente mencionados. Por consiguiente, han descubierto que: si se lleva a cabo un procedimiento según la reivindicación 1 que comprende las etapas de en primer lugar hacer que se adicione un grado molar bajo de óxido de alquíleno a un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo y a continuación hacer que se adicione el óxido de alquíleno, además, no a la integridad del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno sino a una parte del mismo, entonces se puede producir un producto de adición de óxido de alquíleno que tiene un grado molar elevado de poliadición del óxido de alquíleno usando equipos ordinarios sin considerar el incremento del volumen del producto respecto al volumen cargado. Además, los presentes inventores han descubierto también que: en este procedimiento, no es necesario reducir la cantidad de materias primas cargadas en consideración del volumen del producto, por lo tanto se puede evitar el incremento de la cantidad de agua que se mezcla a partir de un aparato, respecto de tal cantidad de materias primas cargadas, y el incremento de los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) se puede suprimir; y por consiguiente, se pueden llevar a cabo favorablemente diversas reacciones usando el producto de adición de óxido de alquíleno y, particularmente, cuando se produce un éster de (met)acrilato llevando a cabo una reacción de esterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y ácido (met)acrílico o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, o cuando se produce un copolímero (met)acrílico llevando a cabo una reacción de polimerización de un componente de monómero incluyendo el producto de adición de óxido de alquíleno y ácido (met)acrílico una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y el éster de alquilo de ácido (met)acrílico, la formación de tales subproductos se puede suprimir, por lo tanto se pueden proporcionar excelentes procedimientos de producción para los productos objetivos anteriores.

35 Es decir, un procedimiento de producción para un producto de adición de óxido de alquíleno, según la presente invención, comprende la etapa de llevar a cabo una reacción de adición de un óxido de alquíleno a un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo con el fin de obtener el producto de adición de óxido de alquíleno;

40 caracterizándose el procedimiento de producción por comprender, además: la etapa inicial de hacer que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo en una cantidad no superior a 20 moles de media del óxido de alquíleno por 1 mol de compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para de este modo obtener un producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y la etapa de ajustar el grado molar de poliadición para hacer que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial en una cantidad del óxido de alquíleno de no más de 20 moles de media por 1 mol del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno, en el cual una parte de la integridad del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición; y en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo tiene un contenido de agua no superior a 6.000 ppm.

50 Además, un procedimiento de producción para un éster de (met)acrilato, según la presente invención comprende la etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación entre ácido (met)acrílico y un producto de adición de óxido de alquíleno a partir de un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, obteniendo de este modo el éster de (met)acrilato;

55 caracterizándose el procedimiento de producción porque el producto de adición de óxido de alquíleno del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un producto obtenido por un procedimiento que incluye: la etapa inicial de hacer que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo en una cantidad no superior a 20 moles de media del óxido de alquíleno por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para obtener de este modo un producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y la etapa de ajuste del grado molar de poliadición para hacer que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial en una cantidad no superior a 20 moles de media del óxido de alquíleno por 1 mol del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y en el cual una parte de la integridad del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición; y en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo tiene un contenido de agua no superior a 6.000 ppm.

ES 2 295 586 T3

Además, un procedimiento de producción para un copolímero (met)acrílico, según la presente invención, comprende la etapa de llevar a cabo una reacción de polimerización de un componente de monómero que incluye un éster de (met)acrilato para de este modo obtener el copolímero (met)acrílico;

5 caracterizándose el procedimiento de producción porque:

el éster de (met)acrilato es un producto obtenido por un procedimiento que incluye la etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación entre ácido (met)acrílico y un producto de adición de óxido de alquíleno a partir de un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo o una reacción de transesterificación entre el producto de adición 10 de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico;

en el cual el producto de adición de óxido de alquíleno a partir del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un producto obtenido por un procedimiento que incluye: la etapa inicial de hacer que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo en una cantidad no superior a 20 moles de media 15 del óxido de alquíleno por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para de este modo obtener un producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y la etapa de ajuste del grado molar de poliadición para hacer que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial en una cantidad del óxido de alquíleno de no más de 20 moles de media por 1 mol del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; en el cual una parte de la integridad del producto de 20 adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición; y en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo tiene un contenido de agua no superior a 6.000 ppm.

Descripción detallada de la invención

25 *Procedimiento de producción para producto de adición de óxido de alquíleno*

El presente procedimiento de producción de la presente invención para un producto de adición de óxido de alquíleno es un procedimiento que comprende la etapa de llevar a cabo una reacción de adición de un óxido de alquíleno a un 30 compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo con el fin de obtener el producto de adición de óxido de alquilo, y comprende, además: la etapa inicial de hacer que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para de este modo obtener un producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y la etapa de ajuste del grado molar de poliadición para hacer que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto 35 de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial.

A propósito, en la presente invención, el grado molar de poliadición significa un grado medio de número molar de poliadición, y denota un grado medio de número molar de poliadición por 1 mol del grupo hidroxilo.

En la etapa inicial anteriormente mencionada, es importante que la cantidad de óxido de alquíleno usada se ajusta 40 a no más de 20 moles de media por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo. Esta cantidad del óxido de alquíleno usada es favorablemente no superior a 18 moles de media, más favorablemente no superior a 15 moles de media, y más favorablemente aun no superior a 12 moles de media.

Por lo tanto, el cambio de volumen entre antes y después de la reacción en la etapa inicial se puede suprimir dentro 45 de tal intervalo de manera que las equipos ordinarios puedan abordar este cambio del volumen (por ejemplo favorablemente no superior a 28 veces, más favorablemente no superior a 22 veces, aun más favorablemente no superior a 16 veces, y todavía más favorablemente no superior a 10 veces).

En el caso en que la cantidad del óxido de alquíleno usado en la etapa inicial es superior a 20 moles de media 50 por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo, el cambio de volumen entre antes y después de la reacción se incrementa tanto que se deben usar las formas especiales de reactor o los aparatos agitadores especiales. Además, se puede también concebir el uso de equipos ordinarios descargándose la cantidad del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo cargado. Sin embargo, en este caso, existen las desventajas de que: la cantidad de agua que se mezcla a partir de un aparato es tan grande que produce un incremento de subproductos (por ejemplo polí(óxido 55 de alquíleno)).

No hay ninguna limitación especial acerca del valor límite inferior de la cantidad del óxido de alquíleno usado en la etapa inicial anteriormente mencionada si está en tal intervalo puesto que no afecta a los efectos de la presente invención. Sin embargo, es favorablemente no inferior a 1 mol de media, más favorablemente no inferior a 2 moles de media, aun más favorablemente no inferior a 3 moles de media; todavía más favorablemente no inferior a 5 moles de media, por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo.

No hay ninguna limitación especial sobre el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo usado en la etapa 65 inicial anteriormente mencionada si se encuentra en un compuesto saturado con un grupo hidroxilo por molécula. Sin embargo, es favorablemente un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo que es un miembro de la familia de los hidrocarburos con vista a mostrar suficientemente los efectos de la presente invención. El miembro de la familia de los hidrocarburos en este caso significa un compuesto que comprende tres átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno en una cantidad no inferior al 70% en peso, favorablemente no inferior al 80% en peso, más favorablemente no inferior

ES 2 295 586 T3

al 90% en peso del peso de este compuesto. Además, uno favorable para mostrar más suficientemente los efectos de la presente invención es un alcohol monohidroxílico saturado o un fenol monohidroxílico saturado que tiene 1 a 30 átomos de carbono. Este alcohol monohidroxílico saturado o fenol monohidroxílico saturado tiene favorablemente 1 a 20 átomos de carbono, más favorablemente 1 a 15 átomos de carbono, todavía más favorablemente 1 a 9 átomos de carbono,

5 carbono, aun más favorablemente 1 a 6 átomos de carbono. En el caso en que el alcohol monohidroxílico saturado o el fenol monohidroxílico tiene más de 30 átomos de carbono, se dan desventajas porque: por ejemplo, en el caso en que se produce un copolímero a través por ejemplo la reacción de adición del óxido de alquíleno, la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación, y la reacción de polimerización, la solubilidad en agua de este copolímero es tan baja que se pueden deteriorar los rendimientos de uso, tales como la dispersibilidad del cemento.

10 En el cual en el caso de usar el alcohol monohidroxílico saturado o el fenol monohidroxílico saturado con 1 a 30 átomos de carbono como el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo usado en la etapa inicial anteriormente mencionada, ejemplos específicos del mismo incluyen alcoholes monohidroxílicos saturados o fenoles monohidroxílicos saturados que tienen 1 a 30 átomos de carbono y que contienen grupos alquilo de este tipo (por ejemplo un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo dodecilo, un grupo hexadecilo y un grupo octadecilo) grupos arilo (por ejemplo un grupo fenilo); grupo fenilalquilo (por ejemplo un grupo bencilo); grupos alquilfenilo (por ejemplo un grupo nonilfenilo); y un grupo cicloalquilo (por ejemplo un grupo ciclohexilo). De estos, los alcoholes monohidroxílicos alifáticos saturados que tienen 1 a 30 átomos de carbono o el fenol es favorable, y los alcoholes monohidroxílicos alifáticos saturados que tienen 1 a 6 átomos tales como metanol, etanol, propanol y butanol son más favorables, y el metanol es particularmente favorable, para mostrar suficientemente los efectos de la presente invención.

25 En la etapa inicial anteriormente mencionada, hay un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo que tiene un contenido de agua no superior a 6.000 ppm, más favorablemente no superior a 4.000 ppm, todavía más favorablemente no superior a 2.000 ppm y aun más favorablemente no superior a 1.000 ppm, particularmente y favorablemente no superior a 500 ppm. Tal ajuste del contenido de agua no superior a 6.000 ppm puede suprimir más la formación de los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) en la etapa inicial, y al mismo tiempo puede suprimir más la formación de los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) también en la siguiente etapa de ajuste del grado molar de poliadición. Particularmente, cuando el alcohol monohidroxílico alifático saturado que tiene 1 a 6 átomos de carbono tal como metanol, etanol, propanol o butanol se usa como el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo, tal compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo tiene un punto de ebullición bajo y por lo tanto es difícil eliminar el agua por un procedimiento de deshidratación por calentamiento y a presión reducida, por lo tanto se usa favorablemente de manera que tenga un bajo contenido de agua. En el caso donde el contenido de agua es superior a 6.000 ppm, los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) se incrementan en la etapa inicial, 30 de manera que el producto resultante de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno contiene el poli(óxido de alquíleno) en una gran cantidad. A continuación, en la siguiente etapa de ajuste de grado molar de poliadición, el poli(óxido de alquíleno), contenido como impureza, se añade, además, al óxido de alquíleno para de este modo producir un subproducto un poli(óxido de alquíleno) que tiene un peso molecular elevado. Por lo tanto, por ejemplo, 35 en el caso en que el producto de óxido de alquíleno resultante se usa como materia prima para polímeros aditivos de cemento, hay desventajas en las que el rendimiento como dispersante de cemento se deteriora.

40 No hay ninguna limitación especial sobre el óxido de alquíleno anteriormente mencionado utilizable en la presente invención. Sin embargo, los óxidos de alquíleno que tienen 2 a 4 átomos de carbono son favorables. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen óxido de etíleno, óxido de propileno y óxido de butíleno. Estos se pueden usar bien solos respectivamente o en combinación los unos con los otros.

45 En la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada, se hace que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial anteriormente mencionada. Por lo tanto, cuando se compara con el caso de llevar a cabo una reacción de adición directa de los mismos moles del óxido de alquíleno al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo, el cambio de volumen entre antes y después de la reacción es tan pequeño que el óxido de alquíleno puede hacer que se adicione a un grado molar deseado de poliadición con los equipos ordinarios que no tienen ni formas especiales de reactor ni aparatos especiales agitadores.

55 La presente invención se caracteriza porque una parte de la integridad del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial anteriormente mencionada se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada. Porque, de este modo, no la integridad sino una parte del producto de adición de bajo grado molar de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición, un producto de adición de óxido de alquíleno con un grado molar elevado de poliadición del óxido de alquíleno se puede producir usando equipos ordinarios sin considerar el incremento del volumen del producto respecto de los volúmenes cargados. Además, en este procedimiento, no es necesario reducir la cantidad de materia prima cargada en consideración del volumen del producto, por lo tanto el incremento de la cantidad de agua, que se mezcla a partir de un aparato, respecto de tal cantidad de materias primas cargadas se puede prevenir, y el incremento de los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) se pueden suprimir.

60 Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se caracteriza porque una parte de la integridad del producto de adición de bajos grado molar de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial anteriormente mencionada se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición. Sin embargo, en este caso, la parte residual que no se ha

ES 2 295 586 T3

usado se puede usar en una etapa adicional de ajuste del grado molar de poliadición. En este caso, no es necesario usar la integridad de la parte residual.

En la presente invención, es favorable para mostrar suficientemente los efectos de la presente invención que: una parte de la integridad del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial anteriormente mencionada se use para llevar a cabo la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada, y a continuación se usa al menos una parte del resto para llevar a cabo la etapa de ajuste del grado molar de poliadición una vez o al menos dos veces divididas. Más favorablemente, el número de veces de la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada llevada a cabo con al menos una parte del resto es una vez o dos veces, particular y favorablemente una vez.

En la presente invención, la cantidad del producto de adición de bajo grado molar de óxido de alquíleno usado en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición se ajusta favorablemente a no más del 60%, más favorablemente no más del 55%, más favorablemente aun no más del 50%, más favorablemente todavía no más del 45%, particular y favorablemente no más del 40% del volumen íntegro del reactor usado en esta etapa. En la etapa de ajuste del grado molar de poliadición de la presente invención, el cambio de volumen entre antes y después de la reacción es tan pequeño que el grado molar de poliadición del óxido de alquíleno se puede potenciar con equipos ordinarios. Sin embargo, en el caso en que la cantidad del producto de adición de bajos grado molar de óxido de alquíleno usado es superior al 60% del volumen íntegro del reactor, el uso de equipos ordinarios tiene una posibilidad de que: la cantidad del óxido de alquíleno usado esté limitado, y de que sea difícil hacer que el óxido de alquíleno se adicione en un grado molar deseado de poliadición.

En el caso de pretender obtener el producto de adición de óxido de alquíleno con un grado molar muy elevado de poliadición, la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada se lleva a cabo favorablemente al menos dos veces divididas. Por ejemplo específico, en el caso en que se desea un producto de adición de óxido de alquíleno de este tipo con un grado molar de poliadición no inferior a 50, puede haber un ejemplo en el cual: un producto de adición de 20 moles de óxido de alquíleno se produce en una etapa inicial de ajuste del grado molar de poliadición, y posteriormente 30 moles de óxido de alquíleno hacen que se adicione a continuación al producto de adición de 20 moles de óxido de alquíleno.

En la presente invención, en cuanto a la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada, se permite que: una parte del producto de adición de bajos grado molar de óxido de alquíleno se extraiga y transfiera a tal tanque de almacenamiento después de la etapa inicial anteriormente mencionada, y a continuación la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada se lleva a cabo con el mismo reactor que el de la etapa inicial anteriormente mencionada, o una parte del producto de adición de bajos grado molar de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial anteriormente mencionada se transfiere a un reactor diferente, y a continuación la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada se lleva a cabo con un reactor diferente del usado en la etapa inicial anteriormente mencionada.

En la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada, la cantidad de óxido de alquíleno usado se ajusta a no más de 20 moles de media por 1 mol del producto de adición de bajos grado molar de óxido de alquíleno. Esta cantidad de óxido del óxido de alquíleno usado es más favorablemente no superior a 18 moles de media, todavía más favorablemente no superior a 15 moles de media, aun más favorablemente no superior a 12 moles de media.

Por lo tanto, el cambio de volumen entre antes y después de la reacción en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición se puede suprimir en tal intervalo de manera que las equipos ordinarios puedan abordar este cambio del volumen (por ejemplo favorablemente no superior a 28 veces, más favorablemente no superior a 22 veces, aun más favorablemente no superior a 16 veces, todavía más favorablemente no superior a 10 veces).

En el caso en que la cantidad del óxido de alquíleno usado en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición es superior a 20 moles de media por 1 mol del producto de adición de bajos grado molar de óxido de alquíleno, el cambio de volumen entre antes y después de la reacción se incrementa tanto que se deben usar formas especiales de reactor o aparatos especiales agitadores. Además, se puede concebir usar equipos ordinarios reduciendo la cantidad de producto de adición de bajos grado molar de óxido de adición cargado. Sin embargo, en este caso, hay desventajas porque: la cantidad de agua que se mezcla a partir de un aparato es tan grande que produce un incremento de los subproductos (por ejemplo polí(óxido de alquíleno)).

No hay ninguna limitación especial en el valor límite inferior de la cantidad del óxido usado en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada si se encuentra en un intervalo puesto que no afecta a los efectos de la presente invención. Sin embargo, es favorablemente no inferior a 1 mol de media, más favorablemente no inferior a 2 moles de media, aun más favorablemente no inferior a 3 moles de media; todavía más favorablemente no inferior a 5 moles de media, por 1 mol del producto de adición de bajos grado molar de óxido de alquíleno.

Cuando se hace que el óxido de alquíleno se adicione en la presente invención, se pueden usar favorablemente como catalizadores, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y sus hidróxidos, más favorablemente al menos uno de tales sodio, amalgama de sodio, haluros de sodio, hidróxido de sodio, potasio, amalgama de potasio, haluros de potasio e hidróxido de potasio. En cuanto a estos catalizadores, los que permanecen en el producto obtenido en la etapa

ES 2 295 586 T3

5 inicial actúan en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición, y por lo tanto los catalizadores se pueden adicionar solamente en la etapa inicial. Sin embargo, los catalizadores se añaden favorablemente tanto en la etapa inicial como en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición. A propósito, no hay ninguna limitación especial en la cantidad de los catalizadores usados. Sin embargo, esta cantidad se ajusta favorablemente en el intervalo de 10 a 5.000 ppm respecto del producto de adición de óxido de alquíleno.

No hay ninguna ilimitación especial en la temperatura de reacción en la etapa inicial anteriormente mencionada. Sin embargo, esta temperatura de reacción se ajusta favorablemente en el intervalo de 60 a 180°C, más preferiblemente de 60 a 160°C, todavía más favorablemente de 70 a 150°C. En el caso en que la temperatura de reacción es superior a 10 180°C, los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) tienden a aumentar y, por ejemplo, los rendimientos tales como la reducibilidad del agua tienden a deteriorarse en el caso de usar el producto de adición de óxido de alquíleno resultante para obtener un polímero para dispersantes de cemento. Por otra parte, en el caso en que la temperatura de reacción es inferior a 60°C, hay desventajas porque la velocidad de adición es tan lenta que da como resultado una baja productividad.

15 No hay ninguna limitación especial en la temperatura de reacción en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada. Sin embargo, esta temperatura de reacción se ajusta favorablemente en el intervalo de 80 a 180°C, más preferiblemente de 90 a 170°C, todavía más favorablemente de 100 a 180°C, más favorablemente 90 a 170°C, aun más favorablemente 100 a 160°C. En el caso en que la temperatura de reacción sea superior a 180°C, 20 los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) tienden a aumentar y, por ejemplo, los rendimientos tales como la reducibilidad del agua tienden a deteriorarse en el caso de usar el producto de adición de óxido de alquíleno resultante para obtener un polímero para dispersantes de cemento. Por otra parte, en el caso en que la temperatura de reacción es inferior a 80°C, hay desventajas porque la velocidad de adición es tan lenta que da como resultado una baja productividad.

25 La reacción de adición en la etapa inicial anteriormente mencionada y la etapa de ajuste del grado molar de poliadición anteriormente mencionada se pueden llevar a cabo bien de una manera por lotes o de una manera continua, pero se lleva normalmente a cabo introduciendo continuamente el óxido de alquíleno dentro del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo o el producto de adición de bajos grado molar de óxido de alquíleno (y el catalizador anteriormente mencionado cuando la ocasión lo requiere). Además, la reacción de adición anteriormente mencionada se lleva a cabo favorablemente en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, argón y helio, particular y favorablemente en una atmósfera de nitrógeno. Además, la reacción de adición anteriormente mencionada se lleva a cabo favorablemente bajo presión.

30 35 No hay ninguna limitación especial en el tamaño del reactor en el caso de producir el producto de adición de óxido de alquíleno por el procedimiento de producción de la presente invención para el producto de adición de óxido de alquíleno. Sin embargo, puesto que el volumen del reactor se hace mayor, los efectos de la presente invención se 40 pueden cada vez más suficientemente. Por lo tanto, efectiva es la escala de producción favorablemente no inferior a 100 l, más favorablemente no inferior a 500 l, más favorablemente no inferior a 1 m³, todavía más favorablemente no inferior a 5 m³.

Procedimiento de producción para éster de (met)acrilato

45 En el procedimiento de producción de la presente invención mencionado anteriormente para un producto de adición de óxido de alquíleno, no es necesario reducir la cantidad de materias primas cargadas en consideración del volumen del producto, por lo tanto el incremento de la cantidad de agua que se mezcla a partir de un aparato, respecto de, tal cantidad de materias primas cargadas se puede prevenir, y el incremento de los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) se puede suprimir. Por consiguiente, se pueden llevar a cabo diversas reacciones favorablemente usando el producto de adición de óxido de alquíleno. Particularmente, cuando se produce un éster de (met)acrilato llevando 50 a cabo una reacción de esterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y ácido (met)acrílico o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, el uso del producto de adición de óxido de alquíleno obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención para el producto de adición de óxido de alquíleno puede prevenir la formación de otros subproductos (por ejemplo diésteres) en la reacción de esterificación, en la cual los otros subproductos (por ejemplo diésteres) se 55 derivan de los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) anteriormente mencionados. A continuación el éster de (met)acrilato en el cual el contenido de los subproductos (por ejemplo diésteres) como impurezas se suprime a un nivel reducido, es útil para diversos usos. Por ejemplo, en el caso en que el éster de (met)acrilato se forma en el copolímero (met)acrílico por la reacción de polimerización mencionada más adelante, este copolímero puede mostrar el excelente rendimiento como mezcla de cemento.

60 65 Es decir, el procedimiento de producción de la presente invención para un éster (met)acrílico comprende la etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación entre ácido (met)acrílico y un producto de adición de óxido de alquíleno a partir de un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquilo y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, obteniendo de este modo el éster de (met)acrilato,

caracterizándose el procedimiento de producción porque el producto de adición de óxido de alquíleno del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un producto obtenido por un procedimiento que incluye: la etapa

ES 2 295 586 T3

inicial de hacer que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo en una cantidad no superior a 20 moles de media del óxido de alquíleno por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para de este modo obtener un producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y la etapa de ajuste del grado molar de poliadición para hacer que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto 5 de adición de bajo grado molar de óxido de alquíleno en la etapa inicial en una cantidad del óxido de alquíleno de no más de 20 moles de media por 1 mol del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno, en el cual una parte de la integridad del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste grado molar de poliadición; y en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo tiene un contenido de agua no superior a 6.000 ppm.

10 Modos favorables para llevar a cabo la reacción de esterificación se explican más adelante.

En primer lugar, un reactor se carga con el producto de adición de óxido de alquíleno obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención y el ácido (met)acrílico (favorablemente, además un disolvente deshidratante, 15 un catalizador ácido y un inhibidor de polimerización) y la reacción de esterificación de su mezcla se lleva a cabo a una temperatura predeterminada hasta que su proporción de esterificación alcanza un valor predeterminado.

En cuanto al ácido (met)acrílico utilizable en la reacción de esterificación anterior, el ácido acrílico y el ácido metacrílico se pueden usar tanto solos respectivamente como en combinaciones el uno con el otro. Igualmente en 20 cuanto a su proporción de mezcla, se puede adoptar cualquier intervalo.

La proporción de mezcla del producto de adición de óxido de alquíleno bruto anterior y ácido (met)acrílico usados en la reacción de esterificación es esteoquiométricamente 1:1 (relación molar), pero en realidad no hay limitación en la proporción de mezcla si se encuentra en un intervalo de este tipo para que la reacción de esterificación entre el producto 25 de adición de óxido de alquíleno y el ácido (met)acrílico proceda eficazmente. Normalmente, por ejemplo, la reacción de esterificación se puede acelerar usando bien en exceso una de las materias primas, o tal materia prima como es fácil de destilar y tiene un punto de ebullición bajo se puede usar en exceso para la purificación del producto de esterificación objetivo. Además, en la presente invención, cuando el agua formado por la reacción se destila durante la reacción 30 de esterificación, una parte del ácido (met)acrílico de punto de ebullición bajo se destila también y se descarga fuera del reactor. Por lo tanto, la cantidad del ácido (met)acrílico usado (cantidad cargada) respecto de la cantidad del óxido de alquíleno usado (cantidad cargada) se añade favorablemente en exceso de una calculada esteoquiométricamente. Específicamente, la cantidad del ácido (met)acrílico usada suele estar en el intervalo de favorablemente 1,0 a 30 moles, más favorablemente 1,2 a 10 moles, por 1 mol del producto de adición de óxido de alquíleno. En el caso en que el ácido 35 (met)acrílico usado sea inferior a 1,0 mol por 1 mol del producto de adición de óxido de alquíleno, la reacción de esterificación no procede suavemente, y por lo tanto el rendimiento del producto de esterificación objetivo es insuficiente. Por otra parte, en el caso en que la cantidad del ácido (met)acrílico usada sea superior a 30 moles, sigue habiendo desventajas porque: la potenciación del rendimiento que refleja la adición no se ve, por lo tanto es poco económico.

En la reacción de esterificación de la presente invención, es deseable llevar a cabo la reacción de esterificación 40 en presencia del catalizador ácido. La reacción llevada a cabo en presencia del catalizador ácido permite un avance rápido de la reacción. Ejemplos de dicho catalizador utilizable en la reacción de esterificación de la presente invención incluyen ácido sulfúrico, ácido metanosulfúrico y ácido p-toluenosulfónico que se usan en forma de hidrato y/o solución acuosa. Estos se pueden usar bien solos respectivamente o en combinaciones los unos con los otros. Además, más deseables son los catalizadores ácidos que raramente escinden el producto de adición de óxido de alquíleno bruto. 45 Específicamente, el ácido p-toluenosulfónico se usa en forma de hidrato y/o solución acuosa.

No hay ninguna limitación especial en la cantidad del catalizador ácido anterior usado si se encuentra en un intervalo tal que la catálisis deseada se pueda desarrollar eficazmente. Sin embargo, es favorablemente no superior a 0,4 miliequivalentes/g, más favorablemente en el intervalo de 0,01 a 0,36 miliequivalentes/g, particularmente favorable 50 entre 0,05 y 0,32 miliequivalentes/g respecto del peso total del producto de adición de óxido de alquíleno y el ácido (met)acrílico. En el caso en que la cantidad del catalizador ácido usada sea superior a 0,4 miliequivalentes/g, la cantidad de los diésteres formados en el reactor durante la reacción de esterificación se incrementa, por lo tanto hay desventajas porque: por ejemplo, en el caso de sintetizar un dispersante de cemento usando el producto de esterificación obtenido por la reacción de esterificación, su dispersabilidad de cemento se deteriora.

55 El procedimiento para adicionar el catalizador ácido anterior al reactor se puede llevar a cabo de una vez, continuamente, o por orden, pero el catalizador ácido se carga favorablemente dentro del reactor de una vez junto con las materias primas para su procesabilidad.

Además, la reacción de esterificación anterior se lleva a cabo favorablemente en presencia del inhibidor de polimerización. El uso del inhibidor de polimerización puede suprimir la polimerización del producto de adición de óxido 60 de alquíleno bruto y el ácido (met)acrílico, el producto de esterificación como el producto, o sus mezclas. En cuanto al inhibidor de polimerización utilizable en la reacción de esterificación anterior, se pueden utilizar los inhibidores de polimerización públicamente conocidos, y no están especialmente limitados. Ejemplos de los mismos incluyen fenotiacina, benzoquinona, hidroquinona, metoquinona, butilcatecol, ácido pícrico, y cloruro de cobre (II). De estos inhibidores de polimerización, la fenotiacina, la hidroquinona y la metoquinona se usan favorablemente a causa de la solubilidad en agua formada por la reacción y, además, en otros disolventes deshidratantes. Estos inhibidores de polimerización se pueden usar bien solos respectivamente o en combinaciones los unos con los otros. Particularmente, la

ES 2 295 586 T3

fenotiacina, la metoquinona y la hidroquinona son extremadamente útiles: no solamente pueden funcionar eficazmente sobre sustancias formadoras de gel en una solución acuosa existente en el reactor en el caso en que el catalizador ácido se usa en forma de hidrato/solución acuosa mencionada anteriormente, sino que también muestran la capacidad de inhibir la polimerización de modo extremadamente eficaz, incluso si un inhibidor de polimerización hidrosoluble con

5 una actividad de polimerización aunque sea débil, no se usa, también en el caso en que, como se menciona más adelante, el disolvente deshidratante se destila por destilación azeotrópica con agua después de la terminación de la reacción de esterificación, por lo tanto se puede suprimir eficazmente la formación de polímeros de alto grado molecular.

La cantidad del inhibidor de polimerización anterior usado es favorable en el intervalo del 0,001 al 1% en peso, más 10 favorablemente el 0,001 al 0,1% en peso respecto de la cantidad total del producto de adición de óxido de alquíleno bruto y ácido (met)acrílico cargado. En el caso en que la cantidad de inhibidor de polimerización usado sea inferior al 0,001% en peso, se dan desventajas porque: la capacidad de inhibición de la polimerización no se muestra suficientemente, por lo tanto la polimerización del producto de adición de óxido de alquíleno bruto y ácido (met)acrílico, el producto de esterificación como el producto, o las mezclas de los mismos es difícil de inhibir eficazmente. En el caso 15 en que la cantidad del inhibidor de polimerización usada sea superior al 1% en peso, hay desventajas en lo relativo a la calidad y el rendimiento debido a la cantidad del inhibidor de polimerización que permanece en el producto de esterificación a medida que el producto se incrementa, y además, hay desventajas también de orden económico porque tampoco se obtienen efectos adicionales que reflejen la adición excesiva.

20 Además, en la presente invención, desde un punto de vista que sea favorable en lo relativo a la manipulación para que el agua formada por la reacción se pueda eliminar por destilación del reactor a temperatura inferior, la reacción de esterificación se lleva a cabo favorablemente en presencia del disolvente deshidratante. En la presente memoria descriptiva, el disolvente deshidratante se define como un disolvente destilado azeotrópicamente con agua. Es decir, el uso del disolvente deshidratante permite una destilación azeotrópica suficiente del agua formado por 25 la reacción de esterificación. Ejemplos del disolvente deshidratante incluyen benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, dioxano, pentano, hexano, heptano, clorobenceno y éter de isopropilo. Estos se pueden usar bien solos respectivamente o en combinaciones los unos con los otros como disolvente mezclado. Los favorables de estos son aquellos cuya temperatura de destilación azeotrópica con el agua es favorablemente no superior a 200°C. Más favorablemente en el intervalo de 50 a 150°C, más favorablemente todavía de 60 a 100°C. Ejemplos específicos de los mismos incluyen 30 el ciclohexano, el tolueno, el dioxano, el benceno, el éter de isopropilo, el hexano y el heptano. En el caso en que la temperatura de la destilación azeotrópica con el agua es superior a 200°C, hay desventajas en el reactor durante la reacción y el control de tal tratamiento de licuación de condensación del azeótropo).

35 Se desea que el disolvente deshidratante anterior sea sometido a refluo mientras se llevan a cabo operaciones para destilarlo azeotrópicamente fuera del sistema de reacción junto con el agua como producto de reacción y a continuación separar y de este modo eliminar el agua destilada como producto de reacción por su licuación de condensación. En ese momento, la cantidad del disolvente deshidratante usado en el intervalo del 1 al 100% en peso, favorablemente del 2 al 5% en peso respecto de la cantidad total del producto de adición de óxido de alquíleno bruto y el ácido (met)acrílico bruto cargado. En el caso en que el disolvente deshidratante usado sea inferior al 1% en peso hay desventajas porque: 40 el agua como producto de reacción formado durante la reacción de esterificación no se puede eliminar suficientemente fuera del sistema de reacción por destilación azeotrópica, y por lo tanto es difícil proceder para la reacción de equilibrio de la esterificación. En el caso donde el disolvente deshidratante usado sea superior al 100% en peso hay desventajas de orden económico porque no se obtiene ningún efecto que beneficie la adición excesiva, y además porque se necesita una gran cantidad de calor para mantener constante la temperatura de reacción.

45 Cuando se usa el disolvente deshidratante en la reacción de esterificación anterior, es deseable que la velocidad de circulación del disolvente durante la reacción de esterificación se establezca favorablemente en no menos de 0,5 ciclos/hora, más favorablemente en no menos de 1 a 100 ciclos/horas. De este modo, es innecesario llevar a cabo la reacción a una temperatura de reacción elevada en una región de temperatura formadora de impurezas (superior a 50 130°C), y por lo tanto es posible prevenir la formación de impurezas en el tanque de reacción. Además, si la velocidad de circulación del disolvente se acelera, entonces el agua como producto de reacción se puede destilar eficazmente a partir del tanque de reacción por la destilación azeotrópica sin permitir que esta agua resida en el tanque de reacción durante un periodo de tiempo largo, de manera que la reacción de equilibrio se inclina hacia la esterificación, por lo tanto también se puede acortar el tiempo de reacción.

55 En la presente memoria descriptiva, “la velocidad de circulación del disolvente durante la reacción de esterificación” significa lo que se define a continuación. Es decir, en cuanto a la cantidad íntegra (cantidad volumétrica) del disolvente deshidratante cargado en el tanque de reacción, se define un ciclo como una circulación de la cantidad (cantidad volumétrica) correspondiente a la cantidad íntegra del disolvente deshidratante cargado en el tanque de reacción 60 haciendo circular el disolvente deshidratante (contenido en el tanque de reacción) durante la reacción de esterificación de una manera tal que el disolvente deshidratante se descarga del tanque de reacción y a continuación pasa a través de una vía de circulación y a continuación vuelve de nuevo al tanque de reacción. Entonces, la “velocidad de circulación del disolvente durante la reacción de esterificación” se representa por tales ciclos por tiempo de unidad (1 hora), por lo tanto su unidad es “ciclos/hora”. Por consiguiente, por ejemplo, si la cantidad íntegra del disolvente deshidratante 65 se ha cargado en el tanque de reacción, cuando la cantidad correspondiente a esta cantidad íntegra ha circulado 15 veces en 5 horas, la velocidad de circulación del disolvente es de 3 ciclos/hora. Igualmente, si la cantidad íntegra del disolvente deshidratante se ha cargado en el sistema de reacción cuando la cantidad correspondiente a esta cantidad íntegra ha circulado 0,5 veces en dos horas, la velocidad de circulación del disolvente es de 0,25 ciclos/hora.

ES 2 295 586 T3

A propósito, cuando el disolvente deshidratante (contenido en el sistema de reacción circula de tal manera que el disolvente deshidratante se destila a partir del sistema de reacción y a continuación se licua por condensación y después vuelve al sistema de reacción, puede haber un caso en que lo que circula (un objeto en circulación) puede contener, aparte del disolvente deshidratante, dependiendo de los modos de llevar a cabo la circulación, materias primas de punto de ebullición bajo (destilándose: principalmente, el ácido (met)acrílico bruto) y diversos aditivos tales como inhibidores de gelificación (por ejemplo inhibidores de polimerización o disolventes que los contienen) añadidos para inhibir que estas materias primas destiladas se gelifiquen formando impurezas nocivas, aunque la cantidad de estos otros componentes sea pequeña. Por lo tanto, en el caso en que se usen aditivos tales como inhibidores de gelificación, es deseable ajustar apropiadamente las condiciones establecidas teniendo en cuenta que la variación de la velocidad de circulación del disolvente con el progreso de la reacción de esterificación es causada por el uso de los aditivos.

La temperatura de reacción anterior y la velocidad de circulación del disolvente se puede ajustar en los intervalos deseados seleccionando como sigue: el procedimiento (medio) para calentar el tanque de reacción; la temperatura (cantidad de calor) aplicada al tanque de reacción con un aparato como el medio de calentamiento anterior; una cantidad del disolvente deshidratante usado respecto de las materias primas cargadas en el tanque de reacción. A propósito, la temperatura de reacción es la temperatura máxima en el tanque de reacción. Es decir, dependiendo de los modos de los aparatos usados como medio de calentamiento (por ejemplo camisas externas, calentadores internos), la temperatura en el tanque de reacción (temperatura de reacción) difiere según posiciones en su interior, y también se eleva con el progreso de la reacción de esterificación, y también varía con el paso del tiempo. Sin embargo, debido a que la elevación de la temperatura de reacción produce la formación de impurezas, es necesario para la temperatura de reacción no sobrepasar la temperatura límite superior definida anteriormente, sin tener en cuenta las condiciones en cuanto a la posición y el tiempo, cualquiera que sea la posición y cualquiera que sea el tiempo. De este modo, en este momento se ha decidido definir la temperatura de reacción como la temperatura máxima.

En la presente invención, la reacción de esterificación se puede llevar a cabo bien de una manera por lotes o de una manera continua, pero la reacción de esterificación se lleva a cabo favorablemente de una manera por lotes.

Además, las condiciones de reacción en la reacción de esterificación pueden ser las condiciones en las que la reacción de esterificación procede suavemente. La temperatura de reacción está favorablemente en el intervalo de 30 a 140°C, más favorablemente de 60 a 130°C, todavía más favorablemente de 90 a 120°C, particularmente favorable de 100 a 120°C. En el caso en que la temperatura de reacción es inferior a 30°C, hay desventajas porque: el progreso de la reacción de esterificación es difícil, y también lleva mucho tiempo deshidratar (destilar) el agua formado por la reacción, por lo tanto el tiempo requerido para la reacción de esterificación se prolonga. Por otra parte, en el caso en que la temperatura de reacción sea superior a 140°C, se forma una cantidad excesiva de diésteres debido a la escisión del producto de adición de óxido de alquíleno bruto para deteriorar la dispersabilidad (por ejemplo dispersabilidad de cemento) y la propiedad espesante en el caso en que el producto se usa para diversos usos, y además, sigue habiendo desventajas porque: se produce la polimerización de las materias primas o se incrementa la cantidad de las materias primas que se mezclan dentro del destilado, por lo tanto, por ejemplo, se produce el deterioro del rendimiento y la calidad del producto de esterificación como producto. Además, el tiempo de reacción es, como se menciona más adelante, hasta que la proporción de esterificación alcanza favorablemente al menos el 70%, más favorablemente al menos el 80%, pero el tiempo de reacción se encuentra normalmente en el intervalo de favorablemente 1 a 50 horas, más favorablemente de 3 a 40 horas. Además, la reacción de esterificación en la presente invención se puede llevar a cabo bien a presión normal o a presión reducida, pero es deseable llevar a cabo la reacción de esterificación a presión normal por motivos de los equipos.

Condiciones de medición de la proporción de esterificación

Analizador: Gestor de Cromatografía Millenium producido por WatersCo., Ltd

Detector: detector 410 RI producido por Waters Co., Ltd.

Columnas usadas: tres columnas de Inertsil ODS-2 producidas por GL Science

Temperatura de columna: 40°C

Eluyente: una solución obtenida mezclando 8.946 g de agua, 6.000 g de acetonitrilo y 54 g de ácido acético juntos y después ajustar el pH a 4,0 con una solución acuosa de hidróxido sódico al 30%.

Caudal: 0,6 ml/minuto.

Ecuación para cálculo de proporción de esterificación

$$\text{Proporción de esterificación (\%)} = [\{(\text{área medida de alcohol cargado}) - (\text{área medida de alcohol al término de la esterificación})\} / (\text{área medida de alcohol cargado})] \times 100$$

ES 2 295 586 T3

A propósito, debido al hecho de que la proporción de esterificación se determina según la anterior ecuación, la proporción de esterificación no sobrepasa el 100%. Por consiguiente, en la presente invención, se considera un momento cuando la proporción de esterificación ha alcanzado no menos de un valor prescrito (100% como máximo) como el final de la reacción de esterificación.

- 5 En la presente invención, es favorable que el éster de (met)acrilato anteriormente mencionado se someta a la polimerización en forma de producto de reacción de esterificación obtenido por un procedimiento que incluye la etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación de "p" partes en peso del producto de adición de óxido de alquíleno anteriormente mencionado y "q" partes en peso del ácido (met)acrílico en condiciones que satisfacen una relación de 10 $[(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$ (donde n es un grado de número molar medio de poliadición del grupo oxialquíleno)

Si la reacción de esterificación se lleva a cabo en presencia del ácido (met)acrílico en exceso del producto de adición de óxido de alquíleno de la manera anterior, el éster de (met)acrilato resultante está presente en forma de una mezcla que contiene el ácido (met)acrílico, por lo tanto hay ventajas porque el copolímero (met)acrílico se puede producir sometiendo a la reacción de copolimerización esta mezcla bien como está sin aislarla, o después de haber, si fuese necesario, añadido, además, a la misma el ácido (met)acrílico y/o otro monómero copolimerizable con estos monómeros, favorablemente la mezcla anterior como está sin aislarla. Es decir, si las cantidades del producto de adición de óxido de alquíleno y el ácido (met)acrílico usadas se ajuntas en los intervalos anteriores, hay ventajas industriales porque la etapa de aislar el éster de (met)acrilato se puede omitir apropiadamente para la producción en masa.

El valor de la expresión anterior $[(p/n^{1/2})/q] \times 100$ se denomina también "valor k", y este valor K es un índice del número medio de cadenas de polialquilenglicol en peso del ácido carboxílico. En la presente invención, el valor K está favorablemente en el intervalo de 42 a 190 ($42 \leq \text{valor } K \leq 190$), más favorablemente 45 a 160 ($45 \leq \text{valor } K \leq 160$).
25 En este momento, en el caso en que el valor K es inferior a 40, hay desventajas porque la dispersabilidad del cemento de la mezcla de cemento resultante no es suficiente. O por el contrario, en el caso en que el valor K es superior a 200, hay desventajas porque: la dispersabilidad del cemento de la mezcla de cemento resultante sigue siendo baja, y además, el tiempo de reacción de esterificación aumenta tanto que da como resultado una productividad muy baja.

30 En la expresión anterior de $[(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$ n es grado de número molar medio de poliadición del grupo oxialquíleno y es un número de 1 a 300, pero es favorablemente un número de 2 a 300, más favorablemente un número de 2 a 200, todavía más favorablemente un número de 2 a 150, y aun más favorablemente un número de 2 a 110, y todavía más favorablemente un número de 2 a 100, aun más favorablemente un número de 2 a 50. en el caso en que n es superior a 300, hay desventajas porque la polimerizabilidad del producto esterificado a partir del producto de adición de óxido de alquíleno y el ácido (met)acrílico es baja.

35 Es decir, en la presente invención es favorable que el éster de (met)acrilato anteriormente mencionado es un producto de reacción de esterificación obtenido por un procedimiento que incluye la etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación de "p" partes en peso del producto de adición de óxido de alquíleno anteriormente mencionado y "q" partes en peso del ácido (met)acrílico en presencia de un catalizador ácido en condiciones que satisfacen de este modo una relación de $[(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$ (donde n es un grado de número molar medio de poliadición del grupo oxialquíleno y es un número de 1 a 300, pero es favorablemente un número de 2 a 300, más favorablemente un número de 2 a 200, todavía más favorablemente un número de 2 a 150, y aun más favorablemente un número de 2 a 110) puesto que permite que permanezca una parte del ácido (met)acrílico.

40 En la reacción de esterificación anterior en la presente invención, una etapa de neutralización parcial explicada más adelante se lleva a cabo favorablemente en el caso de llevar a cabo la reacción de esterificación en presencia del catalizador ácido. En el caso de adicionar agua para llevar a cabo la destilación azeotrópica en la etapa de destilar el disolvente deshidratante después de la reacción de esterificación o en el caso de preparar una solución acuosa del producto de esterificación formada añadiendo agua de ajuste después de la reacción de esterificación con el fin de llevar a cabo, además, la polimerización usando el producto de esterificación, la hidrólisis se produce debido al catalizador ácido para causar el deterioro de la calidad y el rendimiento del producto de esterificación. Además, un producto formado por la hidrólisis (que de ahora en adelante se puede denominar simplemente producto de hidrólisis) reside en el producto de esterificación, y en el caso en que un polímero que se usa para diversos dispersantes de este tipo (por ejemplo dispersantes de cemento) y espesantes se sintetice a partir de este producto de esterificación, el producto de hidrólisis anterior se vuelve una impureza no relacionada con la polimerización, y por lo tanto deteriora la conversión de la calidad y el rendimiento del polímero. Por consiguiente, es favorable neutralizar el catalizador ácido con un álcali a una temperatura no superior a 90°C después del final de la reacción de esterificación anterior. Por lo tanto, en un procedimiento de tratamiento después de la reacción de esterificación, se puede haber obtenido un producto de esterificación que tiene una gran pureza y una gran calidad sin formar el producto de hidrólisis.

45 A este respecto, las explicaciones se hacen de ahora en adelante sobre modos favorables para llevar a cabo la etapa de neutralización parcial.
50 En la etapa de neutralización parcial favorable para la presente invención, el catalizador ácido y entre el 0 y el 60% molar del ácido (met)acrílico se neutralizan con una sustancia básica, favorablemente no superior a 90°C, más favorablemente en el intervalo de 50 a 0°C, después del final de la reacción de esterificación.

ES 2 295 586 T3

En el caso en que la temperatura de neutralización (temperatura de líquido del sistema de reacción) en la etapa de neutralización parcial anterior sea superior a 90°C, hay desventajas porque la sustancia básica añadida actúa como catalizador de la hidrólisis para formar los productos hidrolizados en grandes cantidades. Además, a temperaturas no superiores a 50°C, la sustancia básica no actúa como catalizador de la hidrólisis, pero la formación de los productos hidrolizados se pueden inhibir perfectamente. Por otra parte, el caso de temperatura inferior a 0°C no es muy deseable porque: la reacción de esterificación es tan viscoso que la agitación durante la neutralización es difícil, y además, se requiere un tiempo largo para reducir la temperatura a una temperatura predeterminada después de la reacción de esterificación, y además, el uso de un medio refrigerador (aparato) se necesita de nuevo para reducir la temperatura a una temperatura inferior a la temperatura ambiente, de manera que los costes se incrementan.

Además, no hay ninguna limitación especial en la sustancia básica (agente neutralizante) utilizable en la etapa de neutralización parcial anterior, pero que se hará si es una sustancia que está en forma de un hidróxido $M(OH)_n$, y se disuelve en agua, y muestra la basicidad, donde M indica tal como un metal alcalino, un metal alcalino térreo y un grupo amonio. Además, tales carbonatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, amoniaco y aminas también se incluyen en las sustancias básicas a las que se hace referencia en la presente memoria descriptiva. De este modo, ejemplos específicos de las sustancias básicas incluyen: hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio e hidróxido potásico; hidróxido de metal alcalinotérreo tales como hidróxido magnésico e hidróxido cálcico; amoniaco y aminas. Sin embargo, tales hidróxidos, carbonatos y fosfatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos son favorables por la razón de que no emiten hedor cuando se añaden al cemento. Además, en la presente invención, estas sustancias básicas se pueden usar bien solas respectivamente o en combinaciones las unas con las otras en relaciones apropiadas.

Los ácidos que se neutralizan con la sustancia básica anterior son el catalizador ácido y el 0 al 60% molar del ácido (met)acrílico residual. En este momento, el ácido (met)acrílico que se neutraliza es de 0 a 60% molar, favorablemente 0 a 55% molar, más favorablemente 1 a 55% molar, todavía más favorablemente 1 a 55% molar, aun más favorablemente 1 a 50% molar, todavía más favorablemente 5 a 50% molar, particularmente favorablemente 5 a 50% molar del ácido (met)acrílico. Además, el ácido (met)acrílico que se neutraliza es favorablemente no superior al 10% en peso, más favorablemente en el intervalo de 0,01 a 5% en peso del ácido (met)acrílico usado en la reacción de esterificación. Por consiguiente, la cantidad de la sustancia básica (agente neutralizador) añadido está favorablemente en el intervalo de 1,0 a 100 equivalentes, más favorablemente 1,0 a 10 equivalentes, todavía más favorablemente 1,01 a 2 equivalentes, por 1 equivalente del catalizador ácido.

En el caso en que el ácido (met)acrílico que se neutraliza sea superior al 10% en peso del ácido (met)acrílico usado en la reacción de esterificación, hay desventajas porque probablemente a causa de que la velocidad de polimerización del ácido (met)acrílico en forma de sal es inferior a la que no está en forma de sal, la conversión de polimerización en la polimerización con el producto esterificado resultante es baja. Además, en el caso en que la cantidad de la sustancia básica (agente neutralizador) añadida es inferior a 1,0 equivalente por 1 equivalente del catalizador ácido, hay desventajas porque: el catalizador ácido no se puede neutralizar totalmente y, por consiguiente, los productos hidrolizados se forman en grandes cantidades. O por el contrario, también el caso en que la cantidad de sustancia básica (agente neutralizador) añadida es superior a 100 equivalentes por 1 equivalente del catalizador ácido, hay desventajas porque: una gran cantidad del ácido (met)acrílico se neutraliza, y por consiguiente, también a causa de que la velocidad de polimerización del ácido (met)acrílico en forma de sal es inferior a la que no está en forma de sal, la conversión de polimerización en la polimerización con el producto esterificado resultante es baja.

La razón por la cual un ácido que hay que neutralizar es el catalizador ácido es que, puesto que, como se ha mencionado anteriormente, el catalizador ácido reacciona fuertemente con agua, que se añade después de la reacción de esterificación, formando los productos hidrolizados, es necesario inactivar el catalizador ácido. A propósito, en cuanto a los componentes ácidos, puede existir el ácido (met)acrílico residual aparte del catalizador ácido, pero el catalizador ácido tiene una mayor resistencia ácida que el ácido (met)acrílico y por lo tanto se neutraliza antes que el ácido (met)acrílico.

A propósito, aunque no hay ninguna limitación especial en forma de sustancia básica añadida, la forma de solución acuosa alcalina se puede decir que es favorable desde un punto de vista de la prevención de la hidrólisis del producto esterificado.

Particularmente, en el caso en que la reacción de esterificación se lleva a cabo en el disolvente deshidratante, la adición de una gran cantidad de agua al sistema de reacción junto con la sustancia básica es favorable para la preventión de la hidrólisis del producto esterificado. Es decir, en un sistema de reacción que no contiene una gran cantidad de agua, la sustancia básica es tan difícil que se disuelve dentro del disolvente deshidratante que flota en el sistema en un estado concentrado, y esta flotación de la sustancia básica en una alta concentración no desaparece durante un largo periodo de tiempo hasta que se consume por neutralización, pero causa la hidrólisis del producto esterificado. Aunque depende de la forma de la sustancia básica usada, la cantidad del agua anterior añadida es normalmente favorable en el intervalo de 5 a 1.000 partes en peso, más favorablemente 10 a 100 partes en peso, aparte de la solución alcalina acuosa, por 1 parte en peso de la solución alcalina acuosa, por ejemplo, en el caso en que la solución alcalina acuosa se añade como el agente neutralizador en una cantidad del 40 al 60%. En este momento, en el caso en que la cantidad del agua anterior añadido es inferior a 5 partes en peso, hay desventajas porque: la sustancia básica existe de manera heterogénea en el sistema de reacción por la razón anterior, por lo tanto la sustancia básica en una alta concentración causa la hidrólisis del producto esterificado. En el caso en que la cantidad del agua anterior añadido es superior

ES 2 295 586 T3

a 1.000 partes en peso, hay desventajas porque: los costes aumentan, por ejemplo, porque se necesita un tanque de neutralización por separado para asegurar la productividad.

En la presente invención, puesto que la reacción de esterificación anterior se lleva a cabo en el disolvente deshidratante, es favorable destilar el disolvente deshidratante a partir del líquido de reacción resultante después de que se haya llevado a cabo la reacción de esterificación anterior. Además, en el caso en que la reacción de esterificación anterior se lleve a cabo en presencia del catalizador ácido, es favorable para, después de la reacción de esterificación anterior, neutralizar el catalizador ácido y además, una parte del ácido (met)acrílico por la etapa de neutralización parcial anteriormente mencionada y posteriormente destilar el disolvente deshidratante a partir del líquido de reacción.

Modos favorables para llevar a cabo esta etapa para destilar el disolvente se explican más adelante.

Cuando el disolvente deshidratante se destila a partir del líquido de reacción en la etapa anterior para destilar el disolvente después de la reacción de esterificación se haya terminado (y también se ha llevado a cabo el tratamiento de neutralización parcial cuando la ocasión lo requiere), se añade el inhibidor de polimerización hidrosoluble al líquido de reacción en una cantidad de favorablemente no superior a 1.000 ppm, más favorablemente no superior a 500 ppm, todavía más favorablemente no superior a 300 ppm, respecto de la cantidad del producto íntegro de adición de óxido de alquíleno bruto y ácido (met)acrílico usado, y particularmente de manera favorable no se añade el inhibidor de polimerización hidrosoluble. Este saber se basa en los descubrimientos de los presentes inventores que: puesto que el inhibidor de polimerización hidrosoluble, que se añade originalmente con el fin de inhibir la polimerización, tiene inesperadamente una actividad de polimerización aunque sea débil, el inhibidor de polimerización hidrosoluble causa la polimerización de las materias primas que no han reaccionado, el producto de esterificación como el producto, o las mezclas de los mismos para de este modo formar los polímeros de alto grado molecular; y el inhibidor de polimerización que se ha añadido durante la reacción de esterificación funciona eficazmente también cuando el disolvente deshidratante se destila. Por consiguiente, en el caso en que la cantidad del inhibidor de polimerización hidrosoluble usado es superior a 1.000 ppm respecto de la cantidad del producto íntegro de adición de óxido de alquíleno e bruto y el ácido (met)acrílico usado, la actividad de polimerización del inhibidor de polimerización hidrosoluble causa la generación de polímeros de alto grado molecular no superiores al 2,0% del área. En el caso de utilizar un producto de esterificación que incluya estos polímeros como componente de monómero, hay desventajas por tener una influencia sobre tales dispersantes de cemento que incluyen el polímero resultante.

A este respecto, no hay ninguna limitación especial en los inhibidores de polimerización hidrosoluble utilizables, y los ejemplos de los mismos incluyen hidroquinona, metoquinona, catecol y sus derivados (por ejemplo p-t-butilcatecol), y éter de monometilo de metoquinona. De lo expuesto anteriormente, la hidroquinona y la metoquinona son favorables porque su actividad de polimerización es comparativamente baja. Además, estos inhibidores de polimerización se pueden usar bien solos respectivamente o en combinaciones los unos con los otros.

A propósito, en cuanto a la reacción de esterificación, se lleva a cabo favorablemente en condiciones de reacción como se describe en el documento JP-A-060302/1999 (EP 0884290).

A propósito, después de concluir la reacción de esterificación, se puede usar un procedimiento en el cual: el disolvente deshidratante no se destila antes de la etapa de reacción de polimerización, sino que el disolvente deshidratante se destila mientras se desplaza con agua en la etapa de reacción de polimerización. Específicamente, si el producto de reacción de esterificación y el iniciador de polimerización se añaden gota a gota en el agua calentado a la temperatura de reacción de polimerización atmósfera de nitrógeno, entonces es posible llevar a cabo un procedimiento en el cual la reacción de polimerización discurre mientras se destila el disolvente deshidratante.

Además, en la presente invención, es posible llevar a cabo la reacción de esterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y el ácido (met)acrílico en presencia del catalizador ácido y el inhibidor de polimerización sin usar ningún disolvente deshidratante. En este caso, la cantidad del ácido (met)acrílico usado (cargado) respecto de la cantidad del producto de adición de óxido de alquíleno usado (cargado) está normalmente en el intervalo de favorablemente 3 a 5 moles, más favorablemente 10 a 40 moles, por 1 mol del producto de adición de óxido de alquíleno. A propósito, las cantidades del catalizador ácido del inhibidor de polimerización están favorablemente en los intervalos anteriormente mencionados. Después de concluir la reacción de esterificación, el catalizador ácido se desactiva añadiéndole al mismo una sustancia básica (agente neutralizador) en una cantidad de 1,0 a 1,3 equivalente por 1 equivalente del catalizador ácido, y a continuación el ácido (met)acrílico no reaccionado se destila, con lo cual se puede obtener un producto de reacción de esterificación que incluye el éster de (met)acrilato y el ácido (met)acrílico residual. En el caso en que el ácido (met)acrílico tenga una cantidad en exceso del mismo deseada en la siguiente etapa de reacción de polimerización, el ácido (met)acrílico que no ha reaccionado se destila en un periodo que va desde después de la etapa de esterificación hasta antes de la etapa de reacción de polimerización. Como procedimiento para destilar el ácido (met)acrílico que no ha reaccionado, se puede aplicar aquí un procedimiento de destilación al vacío, un procedimiento de destilación de vapor de agua, o un procedimiento en el cual se destila junto con un gas portador a presión normal.

Por otra parte, en el caso en que se produzca el éster de (met)acrilato por la reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y el éster de alquilo de ácido (met)acrílico, esta reacción de transesterificación se lleva a cabo favorablemente en condiciones de reacción como lo describe el documento JP-A-328346/1997/EP 0799807).

ES 2 295 586 T3

Para obtener el éster de (met)acrilato por la reacción de transesterificación, basta con llevar a cabo la reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y el éster de alquilo de ácido (met)acrílico tal como (met)acrilato de metilo en presencia del catalizador ácido o un catalizador básico, pero el uso del catalizador básico es favorable.

La reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y el éster de alquilo de ácido (met)acrílico se lleva a cabo, por ejemplo en presencia del catalizador básico en el intervalo de temperatura de 40 a 150°C durante 1 a 20 horas, favorablemente 1 a 10 horas. Además, si fuese necesario, la reacción de transesterificación se puede llevar a cabo a presión reducida.

En la reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y el éster de alquilo de ácido (met)acrílico, la relación molar de éster de alquilo de ácido (met)acrílico/producto de adición de óxido de alquíleno está favorablemente en el intervalo de 1/1 a 20/1, particularmente favorablemente 1/1 a 10/1. En el caso en que esta relación molar sea inferior a 1/1, hay desventajas porque la conversión de la reacción de transesterificación es desfavorablemente baja. En el caso en que sobrepase 20/1, hay desventajas porque tales aparatos de reacción requieren ser de mayores dimensiones.

Los ejemplos del catalizador básico que se han de usar en la reacción de transesterificación incluyen: hidróxido de metal alcalino tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico e hidróxido de litio; hidróxidos de metal alcalinotérreo tal como hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio; alcóxidos de metal alcalino tal como metóxido sódico, etóxido sódico, isopropóxido sódico, metóxido potásico, etóxido potásico e isopropóxido potásico; y tales resinas de cambio de iones fuertemente básicos que poseen una amina de tipo sal de amonio como grupo de cambio. Entre estos catalizadores básicos, los hidróxidos de metal alcalino y los alcóxidos de metal alcalino son favorables, y sobre todo, el hidróxido de sodio o metóxido sódico es particularmente favorable. La cantidad del catalizador básico que se ha de usar está favorablemente en el intervalo del 0,01 al 20% en peso, particularmente favorablemente el 0,1 al 10% en peso, basado en el producto de adición de óxido de alquíleno. En el caso en que esta cantidad sea inferior al 0,01% en peso, el efecto catalítico no se manifiesta totalmente. E incluso si se usa una cantidad superior al 20% en peso, será simplemente poco económico. Aunque puede haber un procedimiento en el cual el catalizador básico se carga en el sistema de reacción de una sola vez o se añade al sistema de reacción de manera continua o poco a poco, aunque se prefiere la adición continua o poco a poco para evitar la desactivación de la superficie del catalizador en el sistema de reacción en el cual esta desactivación desactiva la catálisis.

La reacción de transesterificación se puede llevar a cabo lote a lote o continuamente. Por ejemplo, en la reacción por lotes, la terminación de la reacción se puede confirmar por el hecho de que la destilación del alcohol de alquilo que se induce elevando gradualmente la temperatura interna haya cesado, a pesar de alcanzar la temperatura permisible. A continuación el éster de (met)acrilato al cual se apunta se puede obtener destilando el éster de alquilo de ácido (met)acrílico bruto a presión reducida.

Procedimiento de producción para copolímero (met)acrílico

Como se ha mencionado anteriormente, cuando se produce el éster de (met)acrilato llevando a cabo la reacción de esterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y el ácido (met)acrílico o la reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y el éster de alquilo del ácido (met)acrílico, el uso del producto de adición de óxido de alquíleno obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención para el producto de adición de óxido de alquíleno puede prevenir la formación de otros subproductos (por ejemplo diésteres) en la reacción de esterificación, o la reacción de transesterificación, en la cual los otros subproductos (por ejemplo diésteres) se derivan de los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)) anteriormente mencionados. A continuación en el caso en que el copolímero (met)acrílico se produzca por la reacción de polimerización del componente de monómero que incluye el éster de (met)acrilato en el cual el contenido de los subproductos (por ejemplo diésteres) como impurezas se suprime a un nivel reducido, este copolímero es útil para diversos usos, por ejemplo, puede mostrar el excelente rendimiento como mezcla de cemento.

Es decir, el procedimiento de producción de la presente invención para un copolímero (met)acrílico comprende la etapa de llevar a cabo una reacción de polimerización de un componente de monómero que incluye un éster de (met)acrilato para de este modo obtener el copolímero (met)acrílico;

caracterizándose el procedimiento de producción porque

el éster de (met)acrilato es un producto obtenido por un procedimiento que incluye la etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación entre ácido (met)acrílico y un producto de adición de óxido de alquíleno a partir de un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico;

en el cual el producto de adición de óxido de alquíleno a partir del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un producto obtenido por un procedimiento que incluye: la etapa inicial de hacer que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo en una cantidad no superior a 20 moles de media del óxido de alquíleno por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para de este modo obtener un producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y la etapa de ajuste del grado molar de poliadición

ES 2 295 586 T3

para hacer que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto de adición de bajos grado molar de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial, en la cual una parte de la integridad del producto de adición de bajo grado molar de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición.

5 El componente de monómero utilizable en el procedimiento de producción de la presente invención para un copolímero (met)acrílico incluye el éster (met)acrílico específico anterior como componente esencial, y puede, además, incluir al menos un tipo de otro monómero copolimerizable.

10 Los ejemplos específicos favorables del componente de monómero utilizable en el procedimiento de producción de la presente invención para un copolímero (met)acrílico incluyen un componente de monómero obtenido mezclando el otro monómero copolimerizable anterior en una solución acuosa resultante de la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación obtenida por el procedimiento de producción específico anterior.

15 En la solución acuosa resultante de la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación obtenida por el procedimiento de producción específico anterior, se incluye el éster de (met)acrilato específico anterior como componente esencial, y a veces se incluye, además, el ácido (met)acrílico residual.

20 En el componente de monómero utilizable en el procedimiento de producción de la presente invención para un copolímero (met)acrílico, el contenido del componente de monómero (el total del éster de (met)acrilato y el ácido (met)acrílico residual) en la solución acuosa resultante de la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación obtenida por el procedimiento de producción específico es favorablemente no inferior al 30% en peso, más favorablemente no inferior al 50% en peso, todavía más favorablemente no inferior al 70% en peso, aun más favorablemente no inferior al 80% en peso, particularmente de modo favorable no inferior al 90% en peso para el fin de mostrar suficientemente los efectos de la presente invención.

25 Además, en el componente de monómero utilizable en el procedimiento de producción de la presente invención para un copolímero (met)acrílico, el contenido del éster de (met)acrilato específico anterior depende de la cantidad del ácido (met)acrílico residual anterior, pero es favorablemente no inferior al 10% en peso, más favorablemente no inferior al 20% en peso, todavía más favorablemente no inferior al 30% en peso, aun más favorablemente no inferior al 50% en peso, particularmente de manera favorable no inferior al 70% en peso.

30 No hay ninguna limitación especial en el otro monómero copolimerizable utilizable como componente de monómero. Sin embargo, los ejemplos favorables del mismo incluyen monómeros carboxílicos insaturados, monómeros insaturados que tienen una cadena de polialquilenglicol, y aquellos otros monómeros insaturados ejemplificados más adelante.

35 No hay ninguna limitación especial en los monómeros carboxílicos insaturados anteriormente mencionados si son monómeros que tienen un grupo insaturado y un grupo que puede formar carbaniones. Los ejemplos de los mismos incluyen monómeros monocarboxílicos insaturados y monómeros dicarboxílicos insaturados.

40 Los ejemplos de los monómeros monocarboxílicos insaturados incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico; y sus sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio y sales de amina orgánicas.

45 No hay ninguna limitación especial en los monómeros dicarboxílicos insaturados si son monómeros que tienen un grupo insaturado y dos grupos que pueden formar carbaniones por molécula. Los ejemplos de los mismos: ácido maléico, ácido itacónico, ácido citrónico y ácido fumárico, y sus sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio y sales de amina orgánicas o anhídridos de ácido.

50 Además, aparte de los monómeros monocarboxílicos insaturados y los monómeros dicarboxílicos insaturados, se pueden citar otros ejemplos como sigue: semiésteres entre los monómeros dicarboxílicos insaturados y alcoholes que tienen 1 a 22 átomos de carbono semiaminas entre los monómeros dicarboxílicos insaturados y aminas que tienen 1 a 22 átomos de carbono, semiésteres entre los monómeros dicarboxílicos insaturados y glicoles que tienen 2 a 4 átomos de carbono, y semiaminas entre ácido maleámico y glicoles que tienen 2 a 4 átomos de carbono.

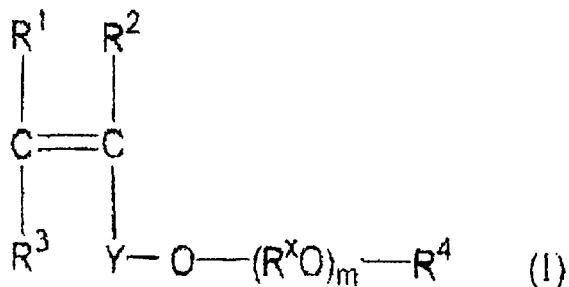
55 No hay ninguna limitación especial en los monómeros insaturados que tienen una cadena de polialquilenglicol si son monómeros que tienen un grupo insaturado y la cadena polialquilenglicol. Los ejemplos de los mismos incluyen monómeros de éster de polialquilenglicol y monómeros de éter de polialquilenglicol.

60 No hay ninguna limitación especial en los monómeros de éster de polialquilenglicol anteriores si son monómeros que tienen una estructura tal que el grupo insaturado y la cadena de polialquilenglicol están unidas entre sí a través de un enlace de éster. Los ejemplos de los mismos incluyen compuestos de éster de carboxilato insaturado de polialquilenglicol. De los anteriores son favorables los ésteres de mono(met)acrilato de (alcoxi)polialquilenglicol.

65 No hay ninguna limitación especial en los monómero de éter de polialquilenglicol anteriores si son monómeros que tienen una estructura tal que la cadena de polialquilenglicol está adicionada a un alcohol que tiene el grupo insaturado. Los ejemplos de los mismos incluyen productos de adición de óxido de alquíleno de alcohol de (met)alilo, productos de adición de óxido de alquíleno de 3-buten-1-ol, productos de adición de óxido de alquíleno de alcohol de isopreno (3-metil-3-buten-1-ol) y productos de adición de óxido de alquíleno de 3-metil-2-buten-1-ol.

ES 2 295 586 T3

Tal monómero insaturado que tiene una cadena de polialquilenglicol es, por ejemplo, favorablemente un compuesto representado por una fórmula general (1) a continuación.



En la fórmula (I) general anterior: R¹, R² y R³ son bien idénticos o diferentes los unos de los otros, y representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 20 átomos de carbono; R^xO representa un tipo de grupo oxialquíleno que tiene 2 a 18 átomos de carbono o una mezcla de al menos dos tipos de tales grupos oxialquíleno; m representa un grado medio de número molar de poliadición del grupo oxialquíleno representado por R^xO y es un número de 1 a 300; e Y representa -CH₂- , -(CH₂)₂- .C(CH₃)₂ o -CO-. En el caso en que Y = -CO-, la fórmula general (I) represente los monómeros de éster de polialquilenglicol, en el caso en que Y = -CH₂- , -(CH₂)₂- O-C(CH₃)₂-, la fórmula general (I) represente los monómeros de éter de polialquilenglicol.

El grupo oxialquíleno representado por -(R^xO)- en la fórmula general (I) anterior es un producto de adición de óxido de alquileno que tiene 2 a 18 átomos de carbono, y tal estructura de producto de adición de óxido a alquileno es una estructura formada a partir de al menos un óxido de alquileno, tal como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. En el caso en que el producto de adición de óxido de alquileno esté formado a partir de al menos dos óxidos de alquileno, su forma de adición puede ser cualquiera de tales adición aleatoria, adición en bloques y adición alterna.

La m que es un grado medio de número molar de poliadición del grupo oxialquíleno representado por el R^xO anterior, es un número de 1 a 300. En el caso en que m sea superior a 300, la polimerización del monómero es reducida. La m está favorablemente en el intervalo de 2 a 300, más favorablemente 10 a 250, todavía más favorablemente 20 a 150. A propósito, el grado medio de número molar de poliadición significa un valor medio de los moles del grupo orgánico anterior añadido en 1 mol del monómero.

En el caso en que R⁴ anterior tenga más de 20 átomos de carbono, la hidrofobicidad del copolímero policarboxílico es demasiado fuerte para obtener una buena dispersabilidad. Una forma favorable de R⁴ es, para la dispersabilidad, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 20 átomos de carbono. Más favorablemente, es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, todavía más favorablemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 3 átomos de carbono, particularmente de modo favorable un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 2 átomos de carbono.

No hay limitación especial en los monómeros de éter de polialquilenglicol anteriores si son aquellos monómeros mencionados anteriormente. Los ejemplos de los mismos incluyen monoalquiléter de polietilenglicol, mono(2-metil-2-propil)éter de polietilenglicol, mono(3-metil-3-butenil)éter de polietilenglicol, mono(3-metil-2-butenil)éter de polietilenglicol, mono(1,1-metil-2-propenil)éter de polietilenglicol, mono(3-metil-3-butenil)éter de polietilenpropilenglicol; mono(3-metil-3-butenil)éter de metoxipolietilenglicol y monoaliléter de metoxipolietilenglicol.

Los ejemplos del producto de esterificación anterior incluyen ésteres de (met)acrilato de (alcoxi)polietilenglicol (poli)(alquilenglicol con 2 a 4 átomos de carbono), tales como mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de metoxi{polietilenglicol (poli)polipropilenglicol} mono(met)acrilato de etoxipolietilenglicol, y mono(met)acrilato de butoxipolietilenglicol.

En cuanto a los monómeros de éster de polialquilenglicol, aparte de los ésteres de mono(met)acrilato de (alcoxi)polialquilenglicol, se pueden mencionar sus otros ejemplos como sigue: ésteres de monomaleato de (alcoxi)polialquilenglicol y ésteres de dimaleato de (alcoxi)polialquilenglicol. Los ejemplos de tales monómeros incluyen: semiésteres y diésteres entre los monómeros dicarboxílicos insaturados anteriores y alquilpolialquilenglicos obtenidos haciendo que 1 a 300 moles de oxialquilenos con 2 a 4 átomos de carbono se adicionen a alcoholes con 1 a 22 átomos de carbono o aminas con 1 o 22 átomos de carbono; semiésteres y diésteres entre los monómeros dicarboxílicos insaturados anteriores y los polialquilenglicos de los cuales el grado medio de número molar de poliadición de glicoles que tienen 2 a 4 átomos de carbono esté en el intervalo de 2 a 300; di(met)acrilatos de (poli)alquilenglicol, tales como di(metacrilato) de trietilenoglicol, di(met)acrilato de (poli)eilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol y di(met)acrilato de (poli)etilenglicol (poli)propilenglicol; y dimaleatos de (poli)alquilenglicol, tales como dimaleato de trietilenglicol y dimaleato de polietilenglicol.

ES 2 295 586 T3

Los ejemplos de los otros monómeros insaturados anteriormente mencionados incluyen miembros de la familia de los estirenos, tales como estireno, bromoestireno, cloroestireno y metilestireno; dienos, tales como 1,3-butadieno, isopreno e isobutileno; ésteres de (met)acrilato, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de decilo y (met)acrilato de laurilo; α -olefinas,

- tales como hexeno, hepteno y deceno; alquiviniléteres, tales como metilviniléter, etilviniléter, y butilviniléter; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo; ésteres de alilo tales como acetato de alilo; (met)acrilatos difuncionales tales como di(met)acrilato de hexanodiol; ácidos sulfónicos insaturados, tales como vinilsulfonatos, (met)alilsulfonatos y ácido estirenosulfónico, y sus sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio y sales de aminas orgánicas; amidas insaturadas tales como (met)acrilamida, miembros de la familia alilo tales como alcohol de alilo; compuestos amino insaturados tales como (met)acrilato de dimetilaminoetilo; éteres de vinilo, tales como éter de monovinilo de metoxipolietilenglicol, éter de monovinilo de polietilenglicol, y compuestos de (met)acrilato, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo, (met)acrilato de butoxietilo y (met)acrilato de metoxipropilo.

- Como se ha mencionado anteriormente, el componente de monómero usado en el procedimiento de producción de la presente invención para un copolímero (met)acrílico incluye componentes de monómero contenidos en la solución acuosa resultante de la reacción de esterificación obtenida por el procedimiento de producción de la presente invención para un éster de (met)acrilato, a saber, el éster de (met)acrilato específico (componente esencial y el ácido (met)acrílico residual (componente opcional) y puede además incluir otro monómero copolymerizable como componente opcional.

La relación de composición de los monómeros es favorablemente (monómero de éster de carboxilato insaturado con cadena de polialquilenglicol)/(monómero carboxílico insaturado)/(otro monómero insaturado) = (1 a 99)/(1 a 99)/(0 a 60, más favorablemente (5 a 99)/(2 a 80)/(0 a 40), todavía más favorablemente (10 a 95)/(5 a 50)/(0 a 25), en términos de porcentaje en peso. A este respecto, el monómero de éster de carboxilato insaturado con una cadena de polialquilenglicol incluye el éster de (met)acrilato específico, obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención, como componente esencial en una cantidad de favorablemente no inferior al 40% en peso, más favorablemente no inferior al 50% en peso, aun más favorablemente no inferior al 60% en peso, todavía más favorablemente no inferior al 70% en peso, particularmente favorablemente no inferior al 80% en peso, más favorablemente no inferior al 90% en peso. Además, el monómero carboxílico insaturado anterior puede incluir el ácido (met)acrílico residual contenido en la solución acuosa resultante de la reacción de esterificación obtenida por el procedimiento de producción de la presente invención para un éster de (met)acrilato.

Una manera favorable de obtener el copolímero (met)acrílico por el procedimiento de producción de la presente invención es llevar a cabo la polimerización del componente de monómero anteriormente mencionado usando un iniciador de polimerización. La polimerización se puede llevar a cabo por procedimientos tales como polimerización en un disolvente o polimerización en masa. La polimerización en un disolvente se puede llevar a cabo bien de una manera por lotes o de manera continua. Los ejemplos de los disolventes usados incluyen entonces: agua; alcoholes inferiores, tales como alcohol metílico, alcohol etílico y 2-propanol; hidrocarburos aromáticos o alifáticos; tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexano y n-hexano; compuestos de ésteres tales como acetato de etilo; y compuestos de cetonas, tales como acetona y cetona de metiletilo. El agua, el alcohol metílico, el alcohol etílico y el 2-propanol son particularmente eficaces para: la solubilidad del componente de monómero bruto y el copolímero obtenido; y la manipulación cuando se usa este copolímero.

Cuando la polimerización se lleva a cabo en un medio acuoso, los que se usan como iniciadores de polimerización son iniciadores de polimerización hidrosolubles tales como persulfatos de amonio o metales alcalinos; o peróxido de hidrógeno. En este caso, conjuntamente, se pueden usar promotores, tales como hidrogenosulfito de sodio, sal de Mohr, ácido ascórbico (sales), ácido eriscórbico (sales) y Rongalit.

En la presente invención, para evitar el depósito de sales (por ejemplo sulfato sódico) en productos después de la polimerización, es favorable que se use un iniciador de polimerización redox que incluya peróxido de hidrógeno y un agente reductor como el iniciador de polimerización anteriormente mencionado.

Es decir, un modo favorable del procedimiento de la presente invención para producir el copolímero (met)acrílico es un procedimiento para producir el copolímero (met)acrílico que comprende la etapa de llevar a cabo la polimerización del ácido (met)acrílico y el éster de (met)acrilato con un iniciador de polimerización, y se caracteriza por el uso del iniciador de polimerización redox que incluye peróxido de hidrógeno y el agente reductor como el iniciador de polimerización, y se caracteriza, además, porque la cantidad del peróxido de hidrógeno usado está en el intervalo del 0,01 al 30% molar respecto del total del componente de monómero anteriormente mencionado.

El uso del iniciador de polimerización redox puede promover rápidamente la reacción de polimerización incluso si la temperatura de polimerización es baja. Además, el uso del peróxido de hidrógeno y la limitación de la cantidad del peróxido de hidrógeno usado en el intervalo del 0,01 al 30% molar respecto del total del componente de monómero anteriormente mencionado puede reducir el contenido de oligómeros e inhibir la coloración.

En cuanto al iniciador de polimerización usado cuando se produce el copolímero (met)acrílico, hasta ahora, el peróxido se ha usado generalmente solo, y no se ha usado el iniciador de polimerización redox. En el caso en que se use una combinación de persulfato de amonio/hidrogenosulfito de sodio como el iniciador de polimerización redox, se depositan sales (por ejemplo sulfato sódico) en los productos después de la polimerización y por lo tanto se reduce la

ES 2 295 586 T3

pureza. Por otra parte, en el caso en que se use el peróxido, es necesario, para la potenciación de la eficacia de reacción, hacer que la temperatura de polimerización sea superior a la del caso en que se use el iniciador de polimerización redox. Por lo tanto, las impurezas debidas a la reacción de alta temperatura se forman fácilmente y, en su caso, los productos resultantes se colorean. Sin embargo, en cuanto al modo favorable anterior del procedimiento de la 5 presente invención para producir el copolímero (met)acrílico, se ha descubierto que: puesto que se usa el iniciador de polimerización redox que incluye peróxido de hidrógeno y el agente reductor, y particularmente porque la cantidad del peróxido de hidrógeno usado se limita al intervalo del 0,01 al 30% molar, más favorablemente el 0,1 al 20% molar, más favorablemente el 0,5 al 10% molar respecto del total del componente de monómero anteriormente mencionado, la polimerización se puede llevar a cabo en un tiempo corto incluso a baja temperatura, y además, se puede producir 10 el copolímero (met)acrílico que está ligeramente coloreado y también tiene simultáneamente un bajo contenido de oligómeros. En el caso en que la cantidad del peróxido de hidrógeno usado sea inferior al 0,01% molar respecto del total del componente de monómero anteriormente mencionado, hay desventajas porque una gran cantidad de monómero permanece sin reaccionar. Por otra parte, en el caso en que la cantidad de peróxido de hidrógeno usado 15 sobrepease el 30% molar, hay desventajas porque tal caso da como resultado la obtención de un copolímero (met) acrílico que contiene una gran cantidad de partes de oligómero.

Los ejemplos del agente reductor incluyen: sales de metales que están en un estado de valencia inferior (por ejemplo hierro (II), estaño (II), titanio (III), cromo (II) y Cu (II), que se representan por sal de Mohr, compuestos de amina o sus sales, tal como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, hidroxilamina, clorhidrato de hidroxilamina e hidracina; sales de sulfito alcalinotérreas, tales como sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio y sales de metadisulfito; óxidos inferiores o sus sales, tales como ácido hipofosforoso; hipofosfito de sodio, hidrosulfito de sodio y ditionito de sodio; compuestos orgánicos con un grupo (por ejemplo grupo -SH, un grupo -SO₂, un grupo -NHNH₂, y un grupo -COCH(OH)-) o sus sales, tales como formaldehidosulfonato de sodio y dihidrato de hidroximetanosulfonato de sodio; azúcares invertidos, tales como D-fructosa y D-glucosa; compuestos de tiourea, tales como tiourea y dióxido de tiourea; y ácido L-ascórbico, ésteres de L-ascorbato de sodio, y de L-ascorbato, ácido erisórbico, ésteres de erisorbato de sodio y de erisorbaro. En la presente invención, es particularmente favorable utilizar agentes reductores orgánicos y, de los mismos, el ácido L-ascórbico (sales) o el ácido erisórbico (sales) es particularmente favorable. A propósito, cuando se usa el agente reductor anterior, también se pueden usar promotores (por ejemplo compuestos de amina) conjuntamente.

En el modo favorable anterior del procedimiento de la presente invención para producir el copolímero (met)acrílico, la cantidad del peróxido de hidrógeno usado está en el intervalo del 0,01 al 30% molar respecto del componente de monómero anteriormente mencionado, pero la cantidad del agente reductor anteriormente mencionado usado está favorablemente en el intervalo del 0,1 al 500% molar, más favorablemente el 1 a 2005 molar, más favorablemente el 10 al 100% molar, respecto del peróxido de hidrógeno. En el caso en que la cantidad del agente reductor anteriormente mencionado sea inferior al 0,1% molar hay desventajas porque no se generan suficientemente radicales activos, de manera que una gran cantidad de monómero permanece sin reaccionar. Por otra parte, en el caso en que la cantidad del agente reductor anteriormente mencionado sobrepease el 500% molar, hay desventajas porque permanece una gran cantidad del agente reductor, y además, porque los cristales derivados del agente reductor se pueden depositar cuando 40 se mantiene el copolímero (met)acrílico en una concentración elevada después ser neutralizado.

Cuando la polimerización se lleva a cabo en un medio acuoso, la temperatura de polimerización se determina apropiadamente según el iniciador de polimerización usado, pero se encuentra favorablemente en el intervalo de 0 a 90°C, más favorablemente de 30 a 90°C, particularmente favorable de 50 a 85°C.

Además, en el caso de la polimerización en la cual los alcoholes inferiores, los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos alifáticos, los compuestos de ésteres o los compuestos de cetonas se usen como el disolvente, los que se usan como iniciadores de polimerización son, por ejemplo, los siguientes: peróxidos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de lauroilo; hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de cumeno; y compuestos azoicos tales como azobisisobutironitrilo. En este caso, conjuntamente, se pueden usar promotores tales como compuestos de amina. Además, en el caso de usar un disolvente obtenido mezclando juntos el agua y el alcohol inferior, se pueden usar aquellos que se seleccionan apropiadamente a partir de los diversos iniciadores de polimerización anteriores entre sus combinaciones con los diversos promotores anteriores. La temperatura de polimerización se determina apropiadamente a partir del disolvente y el iniciador de polimerización usado, pero la polimerización se lleva a cabo normalmente en el intervalo 55 de temperatura de 0 a 120°C.

La polimerización en masa se lleva a cabo normalmente en el intervalo de temperatura de 50 a 120°C, usando los iniciadores de polimerización, por ejemplo, los siguientes: peróxidos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de lauroilo; hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumeno; y compuestos azoicos tales como azobisisobutironitrilo.

Además, para ajustar el peso molecular del copolímero obtenido, se pueden usar agentes de transferencia de cadenas, tales como ácido hipofosforoso (sales) y tioles. Los ejemplo de los agentes de transferencia de cadenas de tilo usados en este caso incluyen mercaptovenol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, tioglicolato de octilo, 3-mercaptopropionato de octilo, octilmercaptano y dodecilmercaptano. Estos se pueden usar bien solos respectivamente en combinaciones los unos con los otros. Además, con el fin de ajustar el peso molecular del copolímero, es también eficaz utilizar, como componente de monómero, monómeros transferibles de cadena larga tal como ácido (met)alilsulfónico (sales).

ES 2 295 586 T3

En la presente invención, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo en condiciones en las que el pH del líquido de reacción esté en el intervalo de 1,5 a 3,2 (pero sin incluir 3,2) durante la reacción de polimerización. Si el pH no es inferior a 1,5, entonces es posible impedir que la reacción de hidrólisis del éster de (met)acrilato tenga lugar durante la reacción de polimerización. Si el pH del producto de reacción de esterificación se encuentra fuera del

5 intervalo de 1,5 a 3,2 (pero no se incluye el 3,2) o dentro de este intervalo, se puede adicionar un ácido o una base para el ajuste de pH, si se desea. A propósito, en el caso en que se utilice el persulfato como el iniciador de polimerización, se forma un producto descompuesto de iniciador de ácido, por lo tanto el pH durante la reacción de polimerización se puede ajustar fácilmente dentro del intervalo anterior.

10 Los ejemplos del ácido, usado para el ajuste de pH, incluyen el ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, fosfatos de alquilo, sulfatos de alquilo, ácidos alquilsulfónicos, ácidos alquilbencenosulfónicos y ácido bencenosulfónico. De estos, se prefiere el ácido fosfórico porque tiene una acción de tamponamiento de pH y por lo tanto se puede ajustar fácilmente el pH dentro del intervalo predeterminado, y se puede evitar que el sistema de reacción de polimerización borbotee. Los ejemplos de la base incluyen hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

15 En la presente invención, es favorable que la reacción de polimerización se lleve a cabo en condiciones en las que el pH del líquido de reacción de la reacción de polimerización esté en el intervalo de 3,2 a 7,0 llevando a cabo la neutralización parcial anterior después de la reacción de esterificación. Si el pH del líquido de reacción de la reacción de polimerización se pone en el intervalo de 3,2 a 7,0, hay ventajas porque se puede favorecer la conversión de 20 polimerización de la reacción de polimerización. Además, si el pH del líquido de reacción de la reacción de polimerización se pone en el intervalo de 3,2 a 7,0, hay ventajas porque se puede evitar la corrosión del aparato (recipiente) de polimerización.

25 El intervalo del pH anterior es más favorablemente pH 3,3 a 7,0, más favorablemente pH 3,5 a 6,5, particularmente pH 4,0 a 5,2.

30 En el caso de desvío del intervalo de pH anterior, la conversión de polimerización de la reacción de polimerización es baja, y además, la corrosión del aparato (recipiente) de polimerización es tan alta que es antieconómica. A propósito, la medición de pH en la presente invención se lleva a cabo por un procedimiento en el cual el pH de un líquido de reacción tomado como muestra del líquido de reacción de polimerización durante la propia reacción de polimerización se mide a 25°C y la mezcla muestreada se ajusta a 25°C, y entonces el pH de esta mezcla a 25°C se mide con un medidor de pH.

35 Así, son modos particularmente favorables de los procedimientos de producción de la presente invención para el producto de adición de óxido de alquieno, el éster de (met)acrilato, y el copolímero (met)acrílico los siguientes:

(1) Procedimiento de producción para producto de adición de óxido de alquieno

40 Un procedimiento de producción para un producto de adición de óxido de alquieno, que comprende la etapa inicial de hacer que el óxido de alquieno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo en una cantidad de no más de 20 moles de media de óxido de alquieno por 1 mol del producto compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para de este modo obtener un producto de adición de bajo grado molar de óxido de alquieno en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un alcohol monohidroxílico saturado o fenol monohidroxílico saturado que contiene 1 a 30 átomos de carbono y tiene un contenido de agua de no más de 6.000 ppm; y la etapa 45 de ajuste del grado molar de poliadición para hacer que el óxido de alquieno se adicione, además, al producto de adición de bajo grado molar de óxido de alquieno obtenido en la etapa inicial; en el cual una parte de la integridad del producto de adición de bajo grado molar de óxido de alquieno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición.

50 (2) Procedimiento de producción para éster de (met)acrilato

Un procedimiento de producción para un éster de (met)acrilato, que comprende las etapas de llevar a cabo una reacción de esterificación de “p” partes en peso del producto de adición de óxido de alquieno anteriormente mencionado y “q” partes en peso de ácido (met)acrílico en presencia de un catalizador ácido en condiciones que satisfacen una relación de $[(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$ (donde n es un grado de número molar medio de poliadición del grupo oxialquieno y es un número de 1 a 300, más favorablemente un número de 2 a 300, todavía más favorablemente de 2 a 200, aun más favorablemente un número de 2 a 150, todavía más favorablemente un número de 2 a 110) que permite que permanezca una parte del ácido (met)acrílico como materia prima de partida; y a continuación neutralizar el catalizador ácido y 0 a 60% molar del ácido (met)acrílico residual con una sustancia básica después de la reacción de esterificación

60 (3) Procedimiento de producción para copolímero (met)acrílico

<1> Un procedimiento de producción para un copolímero (met)acrílico, que comprende la etapa de copolimerizar ácido (met)acrílico y el éster de (met)acrilato en condiciones en las que el pH del líquido de reacción de polimerización se encuentra en el intervalo de 1,5 a 3,2 (pero sin incluir 3,2). A propósito, como iniciador de polimerización, se usa favorablemente el persulfato.

ES 2 295 586 T3

<2> Un procedimiento de producción para un copolímero (met)acrílico, que comprende la etapa de copolimerizar ácido (met)acrílico y el éster de (met)acrilato en condiciones en las que el iniciador de polimerización redox que incluye peróxido de hidrógeno y el agente reductor orgánico (favorablemente ácido L-ascórbico (sales) se usa), o ácido erisóbico (sales) como el iniciador de polimerización y en las que el pH del líquido de reacción de polimerización se encuentra en el intervalo de 3,2 a 7,0.

El copolímero (met)acrílico obtenido de la manera anterior es, como se ha mencionado anteriormente, útil para diversos usos y se usa, por ejemplo, como tal, favorablemente como una mezcla de cemento. Sin embargo, en caso de que carezca de solubilidad en agua, es favorable, para potenciar la solubilidad en agua y de este modo manipular el copolímero en forma de su solución acuosa que no contiene ningún disolvente orgánico, que, como la mezcla de cemento, se use una sal de polímero obtenida neutralizando, además, el copolímero con sustancias alcalinas, por ejemplo, las siguientes sustancias inorgánicas, tales como hidróxidos, cloruros y sales de carbonato de metales monovalentes y metales divalentes; amoniaco; aminas orgánicas (favorablemente hidróxidos de metales monovalentes, tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio).

El peso molecular medio del copolímero (met)acrílico obtenido de la manera anterior está favorablemente en el intervalo de 1.000 a 50.000, más favorablemente de 3.000 a 300.000, todavía más favorablemente de 5.000 a 100.000, aun más favorablemente de 7.000 a 80.000, en términos de polietilenglicos por cromatografía por permeación de gel (de ahora en adelante denominada "GPC"). En el caso en que el peso molecular medio sea inferior a 1.000 y en el caso en que el peso molecular medio sea superior a 500.000, hay desventajas porque la dispersabilidad es baja. Las condiciones para la medición del peso molecular medio son como sigue:

Condiciones para la medición del peso molecular medio

Instrumento: Waters LCM1

Detector: Waters 410

Eluyente: Tipo: acetonitrilo/agua = 40/60% en volumen, pH 6,0

Caudal: 0,8 ml/min

Columnas: Tipo TSK-GEL G4000SWXL + G3000SWXL

+G2000SWXL + GUARD COLUMN, producido por Tosoh Corporation

7,8 x 300 mm y 6,0 x 40 mm respectivamente.

Curva de calibración: estandarizada por polietilenglicos

Temperatura de columna: 35°C

Software analítico: MILLENIUM Ver. 2.18, producido por Japan

WatersCo. Ltd.

Usos

En cuanto al copolímero (met)acrílico obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención, una materia prima para él es el éster de (met)acrilato obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención, y además, este éster de (met)acrilato es un producto del producto de adición de óxido de alquileno obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención. El copolímero (met)acrílico anterior es apropiado para diversos usos, tales como dispersante de pigmentos (por ejemplo dispersantes para pigmentos para papel recubierto, dispersantes para pigmentos para cargarlos en papel, dispersantes para pigmentos para pinturas acuosas, dispersantes para pigmentos para tintas acuosas) agentes quelantes, inhibidores de incrustaciones, reforzadores de detergentes, tensioactivos poliméricos, emulgentes, mezclas de cemento, agentes de destintado para reciclar papeles usados, diversos dispersantes de colorantes, dispersantes de productos agroquímicos, limpiadores para el refinado del algodón, y dispersantes de carbón. Particularmente, el copolímero (met)acrílico muestra rendimientos extremadamente buenos en la capacidad para dispersar diversos pigmentos inorgánicos y orgánicos en un disolvente mixto de agua y un disolvente polar (por ejemplo alcohol de isopropilo y etilenglicol) y en la capacidad de quesar o dispersar iones de metal multivalente tales como calcio, magnesio, zinc y aluminio.

La mezcla de cemento se puede citar como un uso particularmente favorable de copolímero (met)acrílico obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención y este copolímero (met)acrílico se puede usar como mezcla para diversos materiales hidráulicos, a saber, materiales hidráulicos y de cemento distintos del cemento (por ejemplo el yeso).

ES 2 295 586 T3

Los ejemplos específicos de composiciones hidráulicas incluyen pasta de cemento, mortero, hormigón y yeso, en los que las composiciones hidráulicas incluyen las mezclas de cemento anteriores, el material hidráulico y agua, y si fuese necesario, incluyen, además, un agregado fino (por ejemplo arena) y un agregado basto (por ejemplo piedra triturada). La más común de todas las composiciones hidráulicas anteriores es una composición de cemento que usa el

- 5 cemento como el material hidráulico y que incluye al menos la mezcla de cemento, el cemento y el agua. Sin embargo, no hay ninguna limitación especial en el cemento usado. Los ejemplos de los mismos incluyen: cemento Pórtland (tipos normales, tipos de resistencia muy temprana, tipos de resistencia muy elevada, tipos de calor moderado, tipos resistentes a la sal de sulfato, y sus respectivos tipos de álcali bajo) diversos cementos mezclados (cemento de alto horno, cemento de sílice y cemento de cenizas volantes); cemento Pórtland blanco; cemento de alumina, cemento de fraguado 10 muy rápido (cemento de fraguado muy rápido de 1-clinker, cemento de fraguado muy rápido de 2-clinker, y cemento de fosfato de magnesio); cemento de lechada, cemento de pozo de aceite; cemento de bajo poder calorífico (cemento de alto horno de tipo de poder calorífico bajo, cemento de alto horno de tipo de bajo poder calorífico mezclado con cenizas volantes y cemento con alto contenido de belite); cemento de resistencia muy elevada, solidificadores de tipo 15 cemento; y cemento ecológico (cemento producido a partir de al menos una materia prima seleccionada del grupo constituido por ceniza de una incineradora de basura urbana y ceniza de una incineradora de aguas residuales). Además, se pueden adicionar polvos finos (por ejemplo escoria de alto horno, ceniza volante, carbonilla, cascarilla, humo de sílice, polvo de sílice y polvo de piedra caliza) o yeso. Además, se pueden usar agregados refractarios (por ejemplo sílice, arcilla, circón, alumina de gran pureza, carburo de silicio, carbón, cromato, magnesita de cromo y magnesia) como otros agregados aparte de la grava y las piedras trituradas, escoria granulada en agua y agregados reciclados.

20 En el caso de producir la composición de cemento, no hay ninguna limitación especial en su cantidad unitaria de agua y su cantidad de cemento usado por 1 m³ de la composición de cemento en la relación de agua/cemento. Favorablemente, se recomienda lo siguiente: la cantidad unitaria de agua = 100 a 185 kg/m³ (más favorablemente 120 a 175 kg/m³); la cantidad de cemento usada = 250 a 800 kg/m³ (más favorablemente 270 a 800 kg/m³), y la relación 25 de agua/cemento (relación en peso) = 0,1 a 0,7 (más favorablemente 0,2 a 0,65). Estos intervalos se pueden usar ampliamente a partir de un contenido pobre a un contenido rico y son eficaces tanto para un hormigón de resistencia elevada que tiene una gran cantidad unitaria de cemento como un hormigón de contenido pobre que tiene una cantidad unitaria de cemento no superior a 300 kg/m³.

30 En el caso de producir la composición de cemento, no hay ninguna limitación especial en la relación de mezcla de la mezcla de cemento según la presente invención. sin embargo, en el caso de usar la mezcla de cemento para tal motero y hormigón que usando cemento hidráulico, la mezcla de cemento se puede adicionar en una cantidad tal que su relación de mezcla sea favorable en el intervalo del 0,01 al 5,0% más favorablemente del 0,02 al 2,0%, todavía más favorablemente del 0,05 al 1,0% en términos de contenido no volátil del copolímero, respecto del peso del cemento. 35 Esta adición da diversos efectos favorables tales como la reducción de la cantidad unitaria de agua, el incremento de la resistencia y la potenciación de la durabilidad. En el caso en que, la relación de mezcla anterior sea inferior al 0,01%, el rendimiento no es suficiente. Por otra parte, incluso si la mezcla de cemento se usa en una cantidad elevada tal que la relación de mezcla sea superior al 5,0%, los efectos alcanzan sustancialmente el límite superior y hay desventajas también desde el punto de vista económico. Además, la mezcla de cemento es eficaz tal como hormigón para productos 40 secundarios de hormigón (hormigón pretensado), hormigón de moldeado por centrifugación, hormigón de apriete por vibración, hormigón de envejecimiento al vapor y hormigón de pulverización. Además, la mezcla de cemento es también eficaz para mortero y hormigón al cual se le pide una gran aptitud a la fluencia, tal como hormigón de media fluencia (hormigón que muestra un valor de expansión de 22 a 25 cm), hormigón de fluencia elevada (hormigón que muestra un valor de expansión no inferior a 25 cm y un valor de flujo de expansión de 50 a 70 cm), hormigón de 45 autollenado y materiales autoniveladores.

50 El copolímero (met)acrílico obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención se puede, si está en forma de solución acuosa, usar como un componente principal de la mezcla de cemento. Sin embargo, este copolímero (met)acrílico se puede usar después de haber sido reducido a polvo neutralizando este copolímero con hidróxido de metales divalentes tales como calcio y magnesio para producir una sal de metal divalente y después secar esta sal de metal divalente, o soportando el copolímero anterior sobre polvos inorgánicos tales como polvo fino de sílice y después secar el polvo soportado resultante, o secando y solidificando el copolímero anterior en forma de una película fina sobre un soporte con un secador de tipo tambor, tipo disco o tipo correa y a continuación pulverizando el producto secado y solidificado resultante.

55 En cuanto a los copolímeros (met)acrílicos obtenidos por el procedimiento de producción de la presente invención, cada uno de estos copolímeros solos o su mezcla se pueden usar, si están en forma de solución acuosa como componente principal de la mezcla de cemento, o se pueden usar en combinaciones con otras mezclas de cemento conocidas públicamente. Los ejemplos de tales mezclas de cemento conocidas públicamente incluyen las convencionales tales 60 como: dispersantes de cemento, agentes aireadores, humectantes de cemento, materiales hinchantes, agentes a prueba de agua, retardadores, aceleradores sustancias hidrosolubles de alto peso molecular, agentes reductores de separación, espesantes, floculantes, agentes reductores de contracción en seco, agentes potenciadores de resistencia, agentes autoniveladores, anticorrosivos, agentes colorantes, agentes a prueba de moho, promotores de fraguado y agentes antiespumantes.

65 Los ejemplos de los dispersantes de cemento públicamente conocidos, apropiados para su uso combinado, incluyen: dispersantes sulfónicos que contienen un grupo ácido sulfónico en sus moléculas tales como condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, condensados de ácido melaminosulfónico-formaldehído, sales de ácido ligni-

ES 2 295 586 T3

nosulfónico y sales de ácido poliesterenosulfónico; y dispersantes policarboxílicos que son polímeros que contienen un grupo (poli)alquileno y un grupo carboxilo en sus moléculas. A propósito, en cuanto a su composición de combinación, difiere en gran medida según que la función adicional propuesta esté presente o no, y varía en diversos modos de tal componente de copolímero anterior está contenido bien en una cantidad del 100% en peso (cantidad total) o como un componente principal al que se adiciona una cantidad apropiada del componente de copolímero anterior como componente de valor adicional elevado a dispersantes de cemento convencionales. Por lo tanto, la composición de combinación no se puede especificar de manera definitiva. Sin embargo, la cantidad del copolímero (met)acrílico se encuentra normalmente en el intervalo del 5 al 100% en peso, favorablemente del 50 al 100% en peso de todos los componentes.

Además, los ácidos hidroxicarboxílicos (sales) tales como el ácido glucónico (sales) son favorables como retardantes de fraguado; y los agentes antiespumantes de tipo oxialquíleno tales como los éteres de alquilo de (poli)oxialquíleno, éteres de acetileno y (poli)oxialquílenoalquilaminas son favorables como agentes antiespumantes. Cuando se ajusta el contenido de aire en el mortero o el hormigón, es favorable que los agentes aireadores y los agentes antiespumantes de tipo oxialquíleno se usen juntos.

15 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

De ahora en adelante, la presente invención se ilustra más específicamente por los siguientes ejemplos de algunas realizaciones preferidas en comparación con los ejemplos comparativos que no se ajustan a la invención. Sin embargo, 20 la invención no se limita a los ejemplos. A propósito, a menos que se indique lo contrario, las "parte(s)" unitarias y los "porcentajes" en los ejemplos y los ejemplos comparativos indican "partes en peso" y "porcentajes en peso" respectivamente.

25 Ejemplo 1

Producción (1) de producto de adición de óxido de alquileno

Un reactor de alta presión inoxidable, equipado con un termómetro, un agitador y un tubo de introducción de óxido de alquileno y nitrógeno, se carga con 575 partes de metanol (contenido en agua = 150 ppm) y 4 partes de hidróxido sódico y a continuación el aire en el reactor se desplaza con nitrógeno agitando, y después los contenidos del reactor 30 se calientan a 90°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, esta temperatura de 90°C se mantuvo a una presión segura (condiciones en las que en el reactor la presión parcial de nitrógeno era constantemente superior a la del óxido de etileno), se introdujeron 790 partes de óxido de etileno en el reactor en 3 horas.

Después la temperatura de reacción se elevó a 120°C y esta temperatura de 120 se mantuvo a presión segura, se 35 introdujeron 7.110 partes de óxido de etileno en el reactor en 3 horas, y después se mantuvo la temperatura durante 1 hora para completar la reacción de adición de óxido de alquileno, obteniendo de este modo 8.479 partes de producto de adición de óxido de alquileno formado por adición de 10 moles de media de óxido de etileno al metanol (de ahora en adelante este producto se le denominará MEO-10).

A continuación, el reactor se enfrió a 60°C, y se extrajeron 4.939 partes del MEO-10 resultante y entonces se volvió 40 a calentar a 155°C en atmósfera de nitrógeno, y a continuación manteniendo esta temperatura de 155°C se introdujeron 4.950 partes de óxido de etileno en el reactor a presión segura en 3 horas.

Después, esta temperatura se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción de adición de óxido de alquileno, 45 obteniendo de este modo un producto de adición de óxido de alquileno formado por adición de 25 moles de media de óxido de etileno al metanol (de ahora en adelante este producto lo denominaremos MEO-25).

Se confirmó por cromatografía líquida que se produjo polietilenglicol como subproducto en una cantidad del 0,45% 50 en peso.

A propósito, en este ejemplo, el cambio de volumen entre antes y después de la reacción en la etapa inicial para obtener el producto de adición de bajo grado molar de óxido de alquileno fue de 10 veces.

55 Ejemplo 2

Reacción de esterificación (1)

Un reactor equipado con un termómetro, un agitador, un separador de agua y un condensador de reflujo, se cargó 60 con 16.500 partes de MEO-25 (obtenido en el Ejemplo 1), 4.740 partes de ácido metacrílico, 235 partes de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico, 5 partes de fenotiacina y 1.060 partes de ciclohexano para llevar a cabo una reacción de esterificación a una temperatura de reacción de 115°C.

Se confirmó que la relación de esterificación alcanzó el 98% en aproximadamente 18 horas. A continuación, se 65 bajó la temperatura, y entonces se adicionaron 135 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 49% y 4.890 partes de agua para neutralizar el ácido p-toluenosulfónico a no más de 90°C y después la temperatura se elevó para destilar el ciclohexano por destilación azeotrópica con agua, y después se adicionó el agua de ajuste para obtener una solución acuosa del producto de esterificación al 80%.

ES 2 295 586 T3

Ejemplo 3

Reacción de polimerización (1)

- 5 Un reactor equipado con un termómetro, un agitador, embudos de goteo, un tubo de introducción de nitrógeno y un condensador de reflujo, se cargó con 8.200 partes de agua de cambio de iones, y a continuación se desplazó el aire en el reactor con nitrógeno agitando, y a continuación la temperatura se elevó a 80°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se adicionó gota a gota durante un periodo de 4 horas una solución preparada disolviendo 94 partes de ácido 3-mercaptopropiónico (como agente de transferencia de cadena) en 13.100 partes de la solución acuosa de producto de esterificación al 80% (obtenida en el ejemplo 2) y al mismo tiempo se adicionó gota a gota durante un periodo de 5 horas una solución acuosa preparada disolviendo 125 partes de persulfato de amonio en 1.000 partes de agua de cambio de iones. A continuación, la temperatura se mantuvo a 80°C durante 1 hora para completar la reacción de polimerización, y a continuación se bajó la temperatura, y la neutralización se llevó a cabo con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% para ajustar el pH a 7, obteniendo de este modo una solución (1) acuosa de copolímero (peso molecular medio = 21.000). A propósito, durante la reacción de polimerización, el producto de reacción se muestreó algunas veces para medir su pH, de manera que el pH se encontró en el intervalo de 2,0 a 3,1.
- 10
- 15

Ejemplo 4

- 20 *Producción (2) de producto de adición de óxido de alquíleno*

El MEO-10 extraído en el ejemplo 1, se transfirió una vez al tanque de almacenamiento y a continuación se cargaron 3.540 partes del MEO-10 de este tanque en un reactor inoxidable de alta presión equipado con un termómetro, un agitador y un tubo de introducción de nitrógeno y óxido de alquíleno. A continuación se desplazó el aire en el reactor con nitrógeno agitando, y a continuación los contenidos del reactor se calentaron a 120°C en atmósfera de nitrógeno. Despues, la presión se redujo a 50 Torr en un flujo de gas nitrógeno, y a continuación los contenidos del reactor se agitaron a 120°C durante 60 minutos. El contenido de agua del sistema de reacción fue de 200 ppm. La presión interna del reactor volvió a la presión normal, y después los contenidos del reactor se calentaron a 155°C en atmósfera de nitrógeno, y a continuación se mantuvo esta temperatura de 15°C, y se introdujeron 4.950 partes de óxido de etileno en el reactor a presión segura en 3 horas.

30

Después, esta temperatura se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción de adición de óxido de alquíleno, obteniendo de este modo un producto de adición de óxido de alquíleno formado por adición de 25 moles de media de óxido de etileno al metanol (de ahora en adelante este producto se denomina MEO-25).

35 Se confirmó por cromatografía líquida que se produjo polietilenglicol como subproducto en una cantidad del 0,49% en peso.

Ejemplo 5

- 40 *Reacción de esterificación (2)*

Un reactor equipado con un termómetro, un agitador, un separador de agua y un condensador de reflujo, se cargó con 16.500 partes de MEO-25 (obtenido en el Ejemplo 4), 4.740 partes de ácido metacrílico, 235 partes de monohidrato 45 de ácido p-toluenosulfónico, 5 partes de fenotiacina y 1.060 partes de ciclohexano para llevar a cabo una reacción de esterificación a una temperatura de reacción de 115°C.

Se confirmó que la relación de esterificación alcanzó el 98% en aproximadamente 18 horas. A continuación, se bajó la temperatura, y entonces se adicionaron 135 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 49% y 4.890 partes de agua para neutralizar el ácido p-toluenosulfónico a no más de 90°C y después la temperatura se elevó para destilar el ciclohexano por destilación azeotrópica con agua, y después se adicionó el agua de ajuste para obtener una solución acuosa del producto de esterificación al 80%.

55 Se confirmó por cromatografía líquida que se formó dimetacrilato de polietilenglicol en una cantidad del 0,3% en peso respecto de los componentes no volátiles.

Ejemplo 6

- 60 *Reacción de polimerización (2)*

Un reactor equipado con un termómetro, un agitador, embudos de goteo, un tubo de introducción de nitrógeno y un condensador de reflujo, se cargó con 8.200 partes de agua de cambio de iones, y a continuación se desplazó el aire en el reactor con nitrógeno agitando, y a continuación la temperatura se elevó a 80°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se adicionó gota a gota durante un periodo de 4 horas una solución preparada disolviendo 94 partes de ácido 3-mercaptopropiónico (como agente de transferencia de cadena) en 13.100 partes de la solución acuosa de producto de esterificación al 80% (obtenida en el ejemplo 5) y al mismo tiempo se adicionó gota a gotas durante un periodo de 5 horas una solución acuosa preparada disolviendo 125 partes de persulfato de amonio en 1.000 partes de agua de cambio de iones. A continuación, la temperatura se mantuvo a 80°C durante 1 hora para completar la reacción

ES 2 295 586 T3

de polimerización, y a continuación se bajó la temperatura, y la neutralización se llevó a cabo con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% para ajustar el pH a 7, obteniendo de este modo una solución (2) de copolímero (peso molecular medio = 22.000). A propósito, durante la reacción de polimerización, el producto de reacción se muestreó algunas veces para medir su pH, de manera que el pH se encontró en el intervalo de 2,0 a 3,1.

5

Ejemplo 7

Reacción de esterificación (3)

10 Una cantidad de 16.500 partes de MEO-25 (obtenido en el Ejemplo 4), 4.740 partes de ácido metacrílico (valor K = 69), 235 partes de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico, 5 partes de fenotiacina y 1.060 partes de ciclohexano se cargaron en un tanque de reacción de vidrio con camisa externa (capacidad: 30 litros) equipado con un termómetro, un agitador, un separador de agua formada y un condensador de reflujo. A continuación se llevó a cabo una reacción de esterificación a una temperatura de reacción de 120°C, mientras que, durante esta reacción de esterificación, se realizaron las operaciones de medición del caudal (cantidad volumétrica) del disolvente sometido a reflujo con un caudalímetro establecido en una vía de retorno del sistema de circulación (incluyendo el separador de agua formada y el condensador de reflujo) al recipiente de reacción; y se estableció la temperatura de la camisa (acoplada al recipiente de reacción) a 135°C (realizando apropiadamente su ajuste fino, si fuese necesario) para que la velocidad de circulación del disolvente fuese de 5 ciclos/hora. Después de haber confirmado que la conversión de esterificación había alcanzado el 99% en aproximadamente 20 horas, se adicionaron 135 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 49% y 4.890 partes de agua para neutralizar el ácido p-toluenosulfónico a no más de 90°C y a continuación se adicionaron 8 partes de hidroquinona, y la temperatura se elevó para destilar el ciclohexano por destilación azeotrópica con agua. Después se adicionó el agua de ajuste para obtener una solución acuosa del producto de esterificación al 80%.

25 Ejemplo 8

Reacción de polimerización (3)

30 Un reactor equipado con un termómetro, un agitador, embudos de goteo, un tubo de introducción de nitrógeno y un condensador de reflujo, se cargó con 712,5 partes de agua de cambio de iones, y a continuación se desplazó el aire en el reactor con nitrógeno agitando, y a continuación la temperatura se elevó a 50°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se adicionó gota a gota durante un periodo de 4 horas una solución preparada disolviendo 11,3 partes de ácido 3-mercaptopropiónico (como agente de transferencia de cadena) en 1.687,5 partes de la solución acuosa de producto de esterificación al 80% (obtenida en el ejemplo 7) y al mismo tiempo se adicionó gota a gota durante un periodo de 5 horas una solución acuosa preparada disolviendo 9,6 partes de peróxido de hidrógeno en 300 partes de agua y una solución acuosa preparada disolviendo 12,5 partes de ácido L-ascórbico en 300 partes de agua. Después del final de estas adiciones gota a gota, el líquido de la mezcla de reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, y a continuación se llevó a cabo la neutralización con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% para ajustar el pH a 7, obteniendo de este modo una solución (3) acuosa de copolímero (peso molecular medio ponderado = 28.000).

40 A propósito, durante la reacción de polimerización, el producto de reacción se muestreó algunas veces para medir su pH, de manera que el pH se encontró en el intervalo de 3,2 a 3,6.

Ejemplo 9

Reacción de polimerización (4)

45 Se obtuvo una solución (4) de copolímero acuoso (de peso molecular medio ponderado = 29.500) de la misma manera que en el ejemplo 8 salvo que; las 12,5 partes de ácido L-ascórbico se remplazaron con 12,5 partes de ácido erisóbico. A propósito, durante la reacción de polimerización, el producto de reacción se muestreó algunas veces para medir su pH, de manera que el pH se encontró en el intervalo de 3,2 a 3,6.

Ejemplo comparativo 1

Producción (comparación 1) del producto de adición de óxido de alquíleno

55 Un reactor de alta presión inoxidable, equipado con un termómetro, un agitador y un tubo de introducción de óxido de alquíleno y nitrógeno, se carga con 115 partes de metanol (contenido en agua = 150 ppm) y 4 partes de hidróxido sódico y a continuación el aire en el reactor se desplazó con nitrógeno agitando, y después los contenidos del reactor se calientan a 90°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, esta temperatura de 90°C se mantuvo a una presión segura (condiciones en las que en el reactor la presión parcial de nitrógeno era constantemente superior a la del óxido de etileno), se introdujeron 160 partes de óxido de etileno en el reactor en 5 horas.

60 Después la temperatura de reacción se elevó a 120°C y esta temperatura de 120 se mantuvo a presión segura, se introdujeron 1.440 partes de óxido de etileno en el reactor en 4 horas. Además, la temperatura de reacción se elevó a 170°C y se mantuvo la temperatura a 170°C a presión segura, se introdujeron 6.300 partes de óxido de etileno en el reactor en 3 hora. Además, se mantuvo esta temperatura durante 1 hora para completar la reacción de adición de óxido de alquíleno, obteniendo de este modo 8.479 partes de producto de adición de óxido de alquíleno formado por adición de 50 moles de media de óxido de etileno al metanol (de ahora en adelante a este producto se le denominará MEO.50).

ES 2 295 586 T3

Se confirmó por cromatografía líquida que el polietilenglicol se produjo como subproducto en una cantidad del 2,0% en peso.

A propósito, en este ejemplo comparativo, el cambio de volumen entre antes y después de la reacción en el procedimiento de adición de óxido de alquíleno fue de 49 veces.

Ejemplo comparativo 2

10 *Reacción de esterificación (Comparación 1)*

Un reactor equipado con un termómetro, un agitador, un separador de agua y un condensador de reflujo, se cargó con 16.500 partes de MEO-50 (obtenido en el Ejemplo comparativo 1), 4.740 partes de ácido metacrílico, 235 partes de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico, 5 partes de fenotiacina y 1.060 partes de ciclohexano para llevar a cabo una reacción de esterificación a una temperatura de reacción de 115°C.

Se confirmó que la relación de esterificación alcanzó el 98% en aproximadamente 18 horas. A continuación, se bajó la temperatura, y entonces se adicionaron 135 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 49% y 4.890 partes de agua para neutralizar el ácido p-toluenosulfónico a no más de 90°C y después la temperatura se elevó para destilar el ciclohexano por destilación azeotrópica con agua, y después se adicionó el agua de ajuste para obtener una solución acuosa del producto de esterificación al 80%.

Se confirmó por cromatografía líquida que se formó dimetacrilato de polietilenglicol se formó en una cantidad del 1,5% en peso respecto de los componentes no volátiles.

25

Ejemplo comparativo 3

30 *Reacción de polimerización (comparación 1)*

Un reactor equipado con un termómetro, un agitador, embudos de goteo, un tubo de introducción de nitrógeno y un condensador de reflujo, se cargó con 8.200 partes de agua de cambio de iones, y a continuación se desplazó el aire en el reactor con nitrógeno agitando, y a continuación la temperatura se elevó a 80°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se adicionó gota a gota durante un periodo de 4 horas una solución preparada disolviendo 94 partes de ácido 3-mercaptopropiónico (como agente de transferencia de cadena) en 13.100 partes de la solución acuosa de producto de esterificación al 80% (obtenida en el ejemplo comparativo 2) y al mismo tiempo se adicionó gota a gotas durante un periodo de 5 horas una solución acuosa preparada disolviendo 125 partes de persulfato de amonio en 1.000 partes de agua de cambio de iones. A continuación, la temperatura se mantuvo a 80°C durante 1 hora para completar la reacción de polimerización, y a continuación se bajó la temperatura, y la neutralización se llevó a cabo con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% para ajustar el pH a 7, obteniendo de este modo una solución (1) de copolímero acuoso comparativo (peso molecular medio ponderado = 80.000).

Ejemplo comparativo 4

45 *Producción (comparación 2) de producto de adición de óxido de alquíleno*

Un reactor inoxidable de alta presión equipado con un termómetro, un agitador, y un tubo de introducción de nitrógeno y óxido de alquíleno, se cargó con 220 partes de metanol (contenido en agua = 8.000 ppm) y 4 partes de hidróxido sódico y a continuación el aire en el reactor se desplazó con nitrógeno agitando, y después los contenidos del reactor se calentaron a 90°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, esta temperatura de 90°C se mantuvo a una presión segura (condiciones en las que en el reactor la presión parcial de nitrógeno era constantemente superior a la del óxido de etileno), se introdujeron 320 partes de óxido de etileno en el reactor en 5 horas.

Después la temperatura de reacción se elevó a 120°C y esta temperatura de 120 se mantuvo a presión segura, se introdujeron 2.880 partes de óxido de etileno en el reactor en 3 horas,. Además, la temperatura de reacción se elevó a 160°C y esta temperatura de 160°C se mantuvo a presión segura, se introdujeron 4.700 partes de óxido de etileno en el reactor en 3 horas. Además, esta temperatura se mantuvo 1 hora para completar la reacción de adición de óxido de alquíleno, obteniendo de este modo 8.479 partes de producto de adición de óxido de alquíleno formado por adición de 25 moles de media de óxido de etileno al metanol (de ahora en adelante a este producto se le denominará MEO-25).

Se confirmó por cromatografía líquida que se produjo polietilenglicol como subproducto en una cantidad del 6,7% en peso.

A propósito, en este ejemplo comparativo, el cambio de volumen entre antes y después de la reacción en el procedimiento de adición de óxido de etileno fue de 26 veces.

ES 2 295 586 T3

Ejemplo comparativo 5

Reacción de esterificación (comparación 2)

5 Un reactor equipado con un termómetro, un agitador, un separador de agua y un condensador de reflujo, se cargó con 16.500 partes de MEO-25 (obtenido en el Ejemplo comparativo 4), 4.740 partes de ácido metacrílico, 235 partes de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico, 5 partes de fenotiacina y 1.060 partes de ciclohexano para llevar a cabo una reacción de esterificación a una temperatura de reacción de 115°C.

10 Se confirmó que la relación de esterificación alcanzó el 98% en aproximadamente 18 horas. A continuación, se bajó la temperatura, y entonces se adicionaron 135 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 49% y 4.890 partes de agua para neutralizar el ácido p-toluenosulfónico a no más de 90°C y después la temperatura se elevó para destilar el ciclohexano por destilación azeotrópica con agua, y después se adicionó el agua de ajuste para obtener una solución acuosa del producto de esterificación al 80%.

15 Se confirmó por cromatografía líquida que se formó dimetacrilato de polietilenglicol se formó en una cantidad del 5,2% en peso respecto de los componentes no volátiles.

Ejemplo comparativo 6

Reacción de polimerización (comparación 2)

20 Un reactor equipado con un termómetro, un agitador, embudos de goteo, un tubo de introducción de nitrógeno y un condensador de reflujo, se cargó con 8.200 partes de agua de cambio de iones, y a continuación se desplazó el aire en el reactor con nitrógeno agitando, y a continuación la temperatura se elevó a 80°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se adicionó gota a gota durante un periodo de 4 horas una solución preparada disolviendo 94 partes de ácido 3-mercaptopropiónico (como agente de transferencia de cadena) en 13.100 partes de la solución acuosa de producto de esterificación al 80% (obtenida en el ejemplo comparativo 5) y al mismo tiempo se adicionó gota a gotas durante un periodo de 5 horas una solución acuosa preparada disolviendo 125 partes de persulfato de amonio en 1.000 partes de agua de cambio de iones. A continuación, la temperatura se mantuvo a 80°C durante 1 hora para completar la reacción de polimerización, y a continuación se bajó la temperatura, y la neutralización se llevó a cabo con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% para ajustar el pH a 7, obteniendo de este modo una solución (2) acuosa de copolímero comparativa (peso molecular medio ponderado = 50.000).

35

Ejemplos 10 a 13, y Ejemplos comparativos 7, 8

Ensayos de mortero

40 Con el fin de medir la solución (1) acuosa de copolímero (obtenida en el ejemplo 3), la solución (2) acuosa de copolímero (obtenida en el ejemplo 6), la solución (3) acuosa de copolímero (obtenida en el ejemplo 8), la solución (4) acuosa de copolímero (obtenida en el ejemplo 9), la solución (1) acuosa comparativa de copolímero (obtenida en el ejemplo comparativo 3), y la solución (2) acuosa comparativa de copolímero (obtenida en el ejemplo comparativo 6) en lo relativo a su rendimiento para su uso como mezclas de cemento, se preparó un mortero al cual se le adicionaron cada una de las soluciones acuosas, y se midió su valor de flujo.

50 Los ensayos de mortero se llevaron a cabo en una atmósfera de 25°C usando los materiales con una temperatura ajustada a 25°C. La composición del mortero es como sigue: 400 partes en peso de cemento Pórtland normal (producido por Pacific Cement Co., Ltd), 800 partes en peso de arena Toyoura estándar, y 240 partes en peso de agua de cambio de iones que contiene cada solución acuosa de copolímero (relación de agua/cemento (relación en peso) = 0,6). La cantidad de cada solución acuosa de copolímero añadida (porcentaje en peso en términos de contenido no volátil de cada solución acuosa respecto del cemento) se muestra en la tabla 1.

55 El mortero se preparó: mezclando en seco solamente el cemento y la arena sin agua a una velocidad reducida durante 30 segundos usando un mezclador de mortero de tipo HOBART (modelo N-50, producido por HOBART Corporation), y a continuación añadiendo al mismo el agua de cambio de iones anterior; y después mezclando la mezcla resultante a una velocidad media durante 5 minutos. El mortero resultante se cargó completamente en un cilindro hueco de 5 mm tanto de diámetro interior como de altura colocado en una mesa horizontal. Después de 7 minutos desde el inicio de la mezcla, este cilindro se elevó suavemente en perpendicular, y a continuación se midieron los ejes mayor y menor del mortero extendido sobre la mesa, y su valor medio se consideró como el valor de flujo de mortero.

65

ES 2 295 586 T3

TABLA 1

	Solución acuosa de copolímero como mezcla de cemento	Cantidad añadida (% en peso)	Valor de flujo (mm)	
			Inicial	Después de 30 minutos
Ejemplo 10	Solución acuosa (1) de copolímero	0,12	121	109
Ejemplo 11	Solución acuosa (2) de copolímero	0,12	120	108
Ejemplo 12	Solución acuosa (3) de copolímero	0,12	118	105
Ejemplo 13	Solución acuosa (4) de copolímero	0,12	115	104
Ejemplo comparativo 7	Solución acuosa comparativa (1) de copolímero	0,12	110	95
Ejemplo comparativo 8	Solución acuosa comparativa (2) de copolímero	0,12	100	70

* % en peso en términos de contenido no volátil respecto del cemento

55

A partir de la Tabla 1, se puede confirmar que: el mortero al cual se adicionaron las soluciones acuosas (1), (2), (3) o (4) de copolímero tienen una excelente aptitud a la fluencia y también su cambio de valor de flujo con el paso del tiempo es pequeño. Por otra parte, se puede confirmar que: el mortero al cual se le adicionaron las soluciones acuosas comparativas (1) o (3) de copolímero tienen una aptitud a la fluencia inicial baja y también su cambio de valor de flujo con el paso del tiempo es grande, siendo una materia prima para la solución acuosa comparativa de copolímero un producto de adición de óxido de alquileno producido sin dividir la reacción de adición de óxido de alquileno en la etapa inicial y la etapa de ajuste del grado molar de poliadición.

65

ES 2 295 586 T3

Aplicación industrial

En el procedimiento de producción de la presente invención para un producto de adición de óxido de alquíleno, un producto de adición de alquíleno que tiene un grado molar elevado de poliadición del óxido de alquíleno se puede producir usando equipos ordinarios sin considerar el incremento del volumen del producto respecto del volumen cargado. Además, en este procedimiento, no es necesario reducir la cantidad de las materias primas cargadas en consideración del volumen del producto, por lo tanto el incremento de la cantidad de agua, que se mezcla a partir de un aparato, respecto de tal cantidad de materias primas cargadas se puede evitar, y se puede suprimir el incremento de los subproductos (por ejemplo poli(óxido de alquíleno)). Por consiguiente, se pueden llevar a cabo diversas reacciones favorablemente usando el producto de adición de óxido de alquíleno y, particularmente, cuando se produce un éster de (met)acrilato, llevando a cabo una reacción de esterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y ácido (met)acrílico o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, o cuando se produce un copolímero (met)acrílico llevando a cabo una reacción de polimerización de un componente de monómero que incluye un éster de (met)acrilato obtenido llevando a cabo una reacción de esterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y ácido (met)acrílico o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, se puede suprimir la formación de tales subproductos, por lo tanto se pueden proporcionar excelentes procedimientos de producción para los productos objetivo anteriores.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de producción para un producto de adición de óxido de alquíleno que comprende llevar a cabo una reacción de adición de un óxido de alquíleno a un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo con el fin de obtener el producto de adición de óxido de alquíleno;

10 **caracterizándose** el procedimiento de producción por comprender: una etapa inicial de hacer que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo en una cantidad no superior a 20 moles de media del óxido de alquíleno por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para de este modo obtener un producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y una etapa de ajustar el grado molar de poliadición para hacer que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial en una cantidad del óxido de alquíleno de no más de 20 moles de media por 1 mol del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno, en el cual una parte de la integridad del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición; y en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo tiene un contenido de agua no superior a 6.000 ppm.

20 2. Un procedimiento de producción para un producto de adición de óxido de alquíleno según la reivindicación 1, en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un alcohol monohidroxílico saturado o un fenol monohidroxílico saturado que tiene 1 a 30 átomos de carbono.

25 3. Un procedimiento de producción para un éster de (met)acrilato, que comprende la etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación entre ácido (met)acrílico y un producto de adición de óxido de alquíleno a partir de un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, obteniendo de este modo el éster de (met)acrilato;

30 **caracterizándose** el procedimiento de producción porque el producto de adición de óxido de alquíleno del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un producto obtenido por un procedimiento que incluye: la etapa inicial de hacer que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo en una cantidad no superior a 20 moles de media del óxido de alquíleno por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para obtener de este modo un producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y la etapa de ajuste del grado molar de poliadición para hacer que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial en una cantidad no superior a 20 moles de media del óxido de alquíleno por 1 mol del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; en el cual una parte de la integridad del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición; y en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo tiene un contenido de agua no superior a 6.000 ppm.

40 4. Un procedimiento de producción para un éster de (met)acrilato según la reivindicación 3, en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un alcohol monohidroxílico saturado o un fenol monohidroxílico saturado que tiene 1 a 30 átomos de carbono.

45 5. Un procedimiento de producción para un copolímero (met)acrílico que comprende la etapa de llevar a cabo una reacción de polimerización de un componente de monómero que incluye un éster de (met)acrilato para de este modo obtener el copolímero (met)acrílico;

50 **caracterizándose** el procedimiento de producción porque:

el éster de (met)acrilato es un producto obtenido por un procedimiento que incluye la etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación entre ácido (met)acrílico y un producto de adición de óxido de alquíleno a partir de un compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo o una reacción de transesterificación entre el producto de adición de óxido de alquíleno y un éster de alquilo de ácido (met)acrílico;

55 en el cual el producto de adición de óxido de alquíleno a partir del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un producto obtenido por un procedimiento que incluye: la etapa inicial de hacer que el óxido de alquíleno se adicione al compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo en una cantidad no superior a 20 moles de media del óxido de alquíleno por 1 mol del compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo para de este modo obtener un producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; y la etapa de ajuste del grado molar de poliadición para hacer que el óxido de alquíleno se adicione, además, al producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial en una cantidad del óxido de alquíleno de no más de 20 moles de media por 1 mol del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno; en el cual una parte de la integridad del producto de adición de grado molar bajo de óxido de alquíleno obtenido en la etapa inicial se usa en la etapa de ajuste del grado molar de poliadición; y en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo tiene un contenido de agua no superior a 6.000 ppm.

ES 2 295 586 T3

6. Un procedimiento de producción para un copolímero (met)acrílico según la reivindicación 5, en el cual el compuesto saturado que contiene grupos hidroxilo es un alcohol monohidroxílico saturado o un fenol monohidroxílico saturado que tiene 1 a 30 átomos de carbono.
- 5 7. Una mezcla de cemento que comprende el copolímero de (met)acrilato obtenido por el procedimiento de producción según la reivindicación 5.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65