



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 689**

51 Int. Cl.:
C08F 265/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06022276 .7**

96 Fecha de presentación : **25.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1916266**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.04.2008**

54

Título: **Procedimiento para la producción de polímeros injertados y reticulados.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2010

73

Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72

Inventor/es: **Merlet, Stéphanie,;**
LaMarca, William;
Valls, Ramón;
Abribat, Benoit y
Andrioletti, Florence

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 338 689 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de polímeros injertados y reticulados.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al área de los polímeros y se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de ciertos polímeros tipo peine aniónicos normalmente usados en la industria de la construcción como superplastificantes para hormigón o retardadores para yeso.

10 **Antecedentes de la invención**

Los poli(ácidos olefínicos), particularmente poli(ácidos acrílicos), injertados con poliglicoléteres y monometilpoliglicoléteres (MPEG) y su uso como superplastificantes son bien conocidos de la bibliografía. Proporcionan una alta fluidez a composiciones de cemento y hormigón de alta resistencia, combinada con una relación de agua a cemento u hormigón extremadamente baja. Además, reducen la disminución en la fluidez, que tiene lugar después de un cierto tiempo, y controlan la generación de espuma durante la elaboración de las preparaciones finales. Ejemplos del estado de la técnica pueden encontrarse, entre otras, en FR 2776285 B1 (Chryso), EP 1260536 A1 (BASF) o WO 97/039037 A1 (Mbt). Habitualmente, la fabricación de los polímeros injertados tiene lugar en dos etapas: en primer lugar, la polimerización por radicales libres se lleva a cabo en agua, y a continuación se efectúa la esterificación. Por supuesto, antes de la esterificación, el agua tiene que retirarse, lo que convierte al procedimiento en prolongado y no muy eficaz.

No obstante, la reacción también puede efectuarse como un procedimiento "en un solo recipiente". Por ejemplo, FR 28144465 B1 (Synthro) muestra la polimerización de ácido acrílico en MPEG como un disolvente en presencia de azobis(isobutironitrilo) como un iniciador y el inicio de la esterificación subsiguiente añadiendo ácido p-toluensulfónico como un catalizador. De acuerdo con WO 99/002466 A1 (Arco), se sugiere un procedimiento similar que difiere del procedimiento de Synthro principalmente al usar peroxibenzoato de terc-butilo como el iniciador. Sin embargo, el estado de la técnica todavía tiene dos desventajas: en primer lugar, es deseable evitar la adición de un catalizador de esterificación y, en segundo lugar, existe una necesidad de reducir la generación de espuma, ya que la espumación de las mezclas de reacción hace difícil controlar la reacción.

En este contexto, también se hace referencia a la solicitud de patente internacional WO 06/050850 A1 (Cognis) que divulga polímeros aniónicos útiles como superplastificantes para hormigón, que se obtienen mediante la polimerización de ácido (met)acrílico o sus ésteres con acrilato de dipropilendiglicol (DPGDA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS) y/o acetato de acrílico (AA) y el tratamiento subsiguiente de los productos intermedios con mezclas de alquilpolialquilenglicoles de cadena corta y larga. Otro grupo de plastificantes para hormigón obtenidos a partir de la polimerización de (anhídrido de) ácido maleico y ácido (met)acrílico se conoce de EP 1319676 A1 (Cognis). Poli(ácidos acrílicos) injertados mediante polietilenglicoles y su uso como superplastificantes para hormigón también se conocen de EP 1396506 A1 (Cognis).

Por lo tanto, el problema que subyace a la presente invención era desarrollar un procedimiento mejorado en un solo recipiente para la fabricación de polímeros de poli(met)acrilato injertados y reticulados con MPEG que evitara las desventajas del estado de la técnica que se esbozan anteriormente y particularmente no necesitara ningún catalizador de esterificación mientras que al mismo tiempo se redujera la generación de espuma.

45 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros injertados y reticulados que comprende las siguientes etapas:

- 50 (a) Polimerización por radicales libres de ácido (met)acrílico en monometilpolietilenglicol (MPEG) como disolvente,
- (b) Esterificación del producto intermedio así obtenido con dicho disolvente
- 55 y
- (c) Neutralización y solubilización del polímero final en agua,
- 60 para obtener una dispersión acuosa de polímero, que se caracteriza porque
- (i) La polimerización se efectúa en presencia de un iniciador de la polimerización que tiene además la capacidad de formar ácidos como productos de descomposición durante la reacción, y
- 65 (ii) La esterificación se efectúa en presencia de polímeros de bloques de EO/PO.

Durante la primera etapa del procedimiento en la que se polimeriza ácido (met)acrílico en presencia de una fuente de radicales libres, usando monometilpolietilenglicol (que comprende típicamente de 10 a 20 unidades de óxido de eti-

ES 2 338 689 T3

leno) como disolvente, pequeñas cantidades del MPEG se injertan en las cadenas de polímero debido a la transferencia de un radical hidrógeno tomado del grupo éter metílico del MPEG. Sin embargo, estas cadenas de polímero injertadas todavía contienen los grupos OH terminales. Sorprendentemente, se ha observado que el uso de ciertos iniciadores de la polimerización - como, por ejemplo, persulfato amónico - conduce a la formación de pequeñas cantidades de ácidos inorgánicos, que son suficientes para catalizar la etapa de esterificación subsiguiente de modo que no sea necesario añadir catalizadores de esterificación (ácidos) adicionales. Para reducir la cantidad de espuma generada en el procedimiento, se ha encontrado útil añadir pequeñas cantidades de polímeros de bloques de EO/PO no iónicos que también se injertan en las cadenas de polímero. La combinación de las dos características de acuerdo con la presente invención permite la producción de polímeros injertados y reticulados en un tiempo menor con una mejor conversión y de una calidad superior. Además, el procedimiento es mucho más fácil de efectuar que otros procedimientos conocidos del estado de la técnica.

Polimerización

En la primera etapa del procedimiento, ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas se someten a una polimerización por radicales libres. Según se explica anteriormente, la reacción tiene lugar preferiblemente en un medio no acuoso, más precisamente, se usa como disolvente el agente que actúa más tarde como el compuesto alcohólico en el procedimiento de esterificación - MPEG; no obstante, pueden estar presentes pequeñas cantidades de agua de mejor solubilización. De hecho, el procedimiento de acuerdo con la presente invención no está por lo tanto simplemente limitado a dicho poliglicoléter especial sino que sería útil del mismo modo para cualquier otra reacción con un compuesto hidroxilado comparable. El procedimiento se efectúa en presencia de una fuente de radicales libre para iniciar la polimerización. De acuerdo con la presente invención, se eligen iniciadores que tienen la capacidad de formar además pequeñas cantidades de ácidos (inorgánicos), por ejemplo como resultado de la descomposición térmica durante la reacción de polimerización exotérmica. Ejemplos adecuados son sales de persulfato y, en particular, persulfato amónico, que se añaden en cantidades típicas de 1 a 10% en moles, calculadas sobre la cantidad de ácido (met)acrílico. Las cantidades de ácidos - por supuesto, en el caso de los persulfatos, es ácido sulfúrico - no se forman inicialmente sino más tarde en el procedimiento, de modo que la esterificación tiene lugar con un retardo temporal. Esto es importante ya que de otro modo el disolvente se consumiría demasiado pronto. Las condiciones de reacción para la polimerización no son críticas y pueden tomarse del estado de la técnica. Habitualmente, la reacción se efectúa a una temperatura de aproximadamente 90 a aproximadamente 110°C. El peso molecular del polímero así obtenido está típicamente entre 4.000 y 40.000 daltons, dependiendo del peso molecular del MPEG (de 250 a 5000).

Esterificación

Como es típico para un procedimiento "en un solo recipiente", no existe un punto temporal definido en el que se acabe la polimerización y se inicie la esterificación. En su totalidad, la reacción de polimerización se efectúa de aproximadamente 1 a 4 h, y preferiblemente aproximadamente 2 h, dependiendo principalmente del grado de injerto/reticulación y el peso molecular. Habitualmente, la esterificación se efectúa a una temperatura entre 120 y 150°C. Es ventajoso retirar el agua de condensación para desplazar el equilibrio másico en favor de los productos deseados. Por lo tanto, la presión se reduce hasta de 10 a 50 mbar. Puesto que el compuesto alcohólico también se usa como disolvente, no hay una relación molecular definida entre el ácido (met)acrílico y el MPEG que haya de ajustarse. Típicamente, una parte de ácido (met)acrílico se disuelve en de 2 a 10 partes de MPEG, lo que representaría una relación molar de aproximadamente 25 a 250. Habitualmente, la esterificación se completa en de 2 a 4 h.

Los polímeros de bloques de EO/PO se añaden directamente a la mezcla de esterificación y también se injertan en los poli(met)acrilatos. Típicamente, estos copolímeros

- exhiben pesos moleculares de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 daltons, y preferiblemente de 1.000 a 5.000 daltons, y
- comprenden de 2 a 10 unidades de óxido de etileno y de 5 a 20 unidades de óxido de propileno.

Ejemplos típicos son aductos de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 moles, y preferiblemente de 4 a 5 moles de óxido de etileno, y de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 moles, y preferiblemente de 10 a 11 moles de óxido de propileno, con alcoholes grasos saturados o insaturados que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, y preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, o sus mezclas industriales, como, p. ej. alcohol graso de coco $C_{12/14}$ o alcohol graso de sebo $C_{16/18}$. Preferiblemente, se usa un aducto de alcohol graso $C_{16/18} + 4EO + 11PO$ que es vendido por Cognis France, S.A.S bajo la marca comercial Bublex[®] 250. Habitualmente, dichos polímeros de bloques de EO/PO se añaden en cantidades de 0,1 a 5% en peso - calculadas sobre la mezcla de reacción total.

Neutralización y Solubilización

Una vez que la esterificación ha llegado al final - lo que puede observarse a partir del hecho de que no se separa más agua - el polímero se neutraliza añadiendo hidróxido alcalino, por ejemplo solución acuosa de hidróxido sódico o potásico, para convertir los ácidos en sus sales. Finalmente, el producto se diluye con agua para obtener una dispersión que típicamente muestra un contenido de sólidos de 20 a 50% en peso, y preferiblemente de 30 a 45% en peso.

Aplicación industrial

Los polímeros injertados obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención proporcionan alta fluidez y mejor manejabilidad a composiciones de cemento, hormigón y yeso, y, por lo tanto, pueden usarse como los llamados superplastificantes para retardadores de hormigón o yeso.

Ejemplos

Ejemplo 1

10 Un reactor se cargó con 55,4 g de MPEG-550 bajo burbujeo de nitrógeno a temperatura ambiente y se calentó hasta 100°C. A continuación, 24,3 g de ácido acrílico y 5,06 g de persulfato amónico, ambos solubilizados en aproximadamente 15 g de agua, se añadieron continuamente durante un período de aproximadamente 2 horas. Después de que se hubiera completado la polimerización, la mezcla se calentó hasta aproximadamente 140°C y la presión se
15 disminuyó hasta aproximadamente 30 mbar. Se añadió aproximadamente 1 g de Bublex® 250. La mezcla se agitó durante aproximadamente 3 h bajo estas condiciones y el agua de condensación se retiró continuamente. Finalmente, la mezcla se enfrió hasta 80°C, el pH se ajustó hasta aproximadamente 7 añadiendo solución acuosa de hidróxido sódico y se añadió agua para obtener la dispersión de polímero en la forma de una solución pardusca que mostraba un contenido de sólidos de 35% en peso.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de polímeros injertados y reticulados que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) polimerización por radicales libres de ácido (met)acrílico en monometilpolietilenglicol (MPEG) como disolvente,
(b) esterificación del producto intermedio así obtenido con dicho disolvente y
10 (c) neutralización y solubilización del polímero final en agua,

para obtener una dispersión acuosa de polímero, **caracterizado** porque

- 15 (i) la polimerización se efectúa en presencia de un iniciador de la polimerización que tiene además la capacidad de formar ácidos como productos de descomposición durante la reacción, y
(ii) la esterificación se efectúa en presencia de polímeros de bloques de EO/PO.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho iniciador es un persulfato inorgánico.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 2, **caracterizado** porque dicho iniciador es persulfato amónico.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la esterificación se efectúa en ausencia de cualquier otro catalizador de esterificación.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque dichos polímeros de bloques de EO/PO también están injertados en el poli(met)acrilato.

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque dichos polímeros de bloques de EO/PO exhiben pesos moleculares de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 daltons.

7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque dichos polímeros de bloques de EO/PO comprenden de 2 a 10 unidades de óxido de etileno.

8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque dichos polímeros de bloques de EO/PO comprenden de 5 a 20 unidades de óxido de propileno.

9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque dicho polímero de bloques de EO/PO es alcohol graso $C_{16/18} + 4EO + 11PO$.

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque dichos polímeros de bloques de EO/PO se añaden en cantidades de 0,1 a 5% en peso - calculadas sobre la mezcla de reacción total.