



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 442**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00988708 .4**

86 Fecha de presentación : **16.11.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1244722**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.10.2002**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración de polímeros hidrosolubles de ésteres a partir de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polialquilenglicoles.**

30 Prioridad: **27.11.1999 DE 199 57 177**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2008**

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

72 Inventor/es: **Kroner, Matthias;**  
**Büchner, Karl-Heinz;**  
**Perner, Johannes;**  
**Raubenheimer, Hans-Jürgen y**  
**Faul, Dieter**

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

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 elaboración de polímeros hidrosolubles de ésteres a partir de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polialquilenglicoles.

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la elaboración de polímeros hidrosolubles de ésteres a partir de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y con óxidos de polialquilenos mediante esterificación azeotrópica en presencia de disolventes orgánicos, que forman un azeótropo con agua, de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con óxidos de polialquilenos, sellados por un extremo por un grupo terminal, hasta al menos el 85% en peso, y posterior polimerización radical de los ésteres así obtenidos, si fuera necesario, junto con otros monómeros etilénicamente insaturados en medio acuoso.

El procedimiento descrito inicialmente para la elaboración de polímeros hidrosolubles de ésteres a partir de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y óxidos de polialquilenos mediante esterificación azeotrópica y posterior polimerización de los monómeros se conoce gracias a la EP-A-0 884 290. Durante la esterificación azeotrópica se logran altas conversiones. El medio de arrastre empleado se extrae antes de la polimerización de los monómeros. La separación por destilación del disolvente orgánico de la mezcla emergente durante la esterificación es costosa en tiempo. Aparte de esto, se extrae además ácido carboxílico etilénicamente insaturado no reaccionado como por ejemplo, ácido metacrílico, azeotrópicamente a partir de la mezcla de reacción.

La presente invención se basa en el objetivo de elevar el rendimiento espacio-temporal en el procedimiento descrito inicialmente y proporcionar polímeros que presenten un bajo contenido residual en disolvente orgánico.

El objetivo se resuelve conforme a la invención con un procedimiento para la elaboración de polímeros hidrosolubles de ésteres a partir de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y con óxidos de polialquilenos mediante esterificación azeotrópica en presencia de disolventes orgánicos, que forman un azeótropo con agua, de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con óxidos de polialquilenos, sellados por un extremo por un grupo terminal, hasta al menos el 85% en peso, y posterior polimerización radical de los ésteres así obtenidos, si fuera necesario, junto con otros monómeros etilénicamente insaturados en medio acuoso, cuando se separan los disolventes orgánicos de la mezcla de reacción por destilación azeotrópica durante la polimerización y se recicla el agua extraída por destilación o se sustituye la cantidad de agua destilada en la mezcla de reacción por una alimentación de agua fresca.

El contenido en disolvente orgánico en la disolución monomérica puede alcanzar hasta el 30% en peso. También se puede extraer una parte del disolvente de la mezcla de reacción a continuación de la esterificación, de forma que el contenido en disolvente orgánico en la disolución monomérica ascienda a del 1 al 5% en peso.

Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados apropiados contienen, por ejemplo, de 3 a 10 átomos de carbono. Se esterifican azeotrópicamente en el primer paso procedimental. Son ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados apropiados, por ejemplo, los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, vinilacético, maleico, itacónico, mesacónico, fumárico y citracónico y los anhídridos maleico, 1,2,3,6-tetrahidroftálico, 3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico, 5-norbornen-2,3-dicarboxílico, biciclo[2,2,2]-5-octeno-2,3-dicarboxílico, 3-metil-1,2,6-tetrahidroftálico, 2-metil-1,3,6-tetrahidroftálico.

Son ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados empleados preferentemente los ácidos del tipo acrílico, metacrílico, maleico y fumárico y el anhídrido maleico.

La esterificación azeotrópica de los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados con los polialquilenglicoles cerrados por un extremo por un grupo terminal se lleva a cabo en presencia de disolventes orgánicos, que forman un azeótropo con agua, acorde a los procedimientos conocidos. Los disolventes orgánicos se designan también como medio de arrastre. Durante la esterificación azeotrópica se extrae el agua resultante durante la reacción azeotrópicamente de la mezcla de reacción y la esterificación se efectúa al menos hasta alcanzar una conversión del 85, preferentemente de al menos el 90%, relativo a los polietilenglicoles cerrados por un extremo. La conversión puede perseguirse además mediante la disminución del índice ácido o mediante la disminución del número de OH de los alquilpolialquilenglicoles. Aparte de esto, tras la polimerización existe la posibilidad de determinar, con ayuda de las investigaciones de cromatografía de permeabilidad del gel (investigaciones GPC), la proporción de alquilpolialquilenglicoles no esterificados además del polímero.

Como alquilpolialquilenglicoles se pueden emplear, por ejemplo, compuestos de Fórmula general



siendo

$R^1 = C_1 -$  a  $C_{50}$ -alquil ó  $C_1 -$  a  $C_{18}$ -alquilfenil

$R^2 = H, C_1 -$  ó  $C_2$ -alquil

## ES 2 299 442 T3

$R^3 =$  H,  $C_1$ - ó  $C_2$ -alquil y

$n =$  de 2 a 300.

5

El peso molar de los alquilpolialquilenglicoles puede alcanzar hasta 10.000, prefiriéndose los pesos molares de 100 a 2.000. El número de unidades de alquilenglicol en los compuestos de las Fórmulas I y II asciende mayormente hasta 230, habiendo preferentemente de 3 a 40 unidades de óxido de alquileo por molécula.

10

Ejemplos de alquilpolialquilenglicoles individuales son:

Metilpolietilenglicol con peso molar 350

15

Metilpolietilenglicol con peso molar 500

Metilpolietilenglicol con peso molar 750

Metilpolietilenglicol con peso molar 1000

20

Metilpolietilenglicol con peso molar 1500

Metilpolietilenglicol con peso molar 2000

25

Metilpolietilenglicol con peso molar 4000

Metilpolietilenglicol con peso molar 10.000.

30

Los metilpolialquilenglicoles pueden contener también unidades de óxido de propileno u óxido de butileno en combinación con unidades de óxido de etileno. Las combinaciones se pueden disponer por bloques o estadísticamente. Ejemplos de estos son los metilpolialquilenglicoles, que pueden obtenerse mediante acumulación de óxido de etileno y 1 mol de óxido de propileno en 1 mol metanol o mediante reacción de

35

5 moles de óxido de etileno y 3 moles de óxido de propileno y/o

5 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de propileno

10 moles de óxido de etileno y 1 mol de óxido de propileno

40

10 moles de óxido de etileno y 3 moles de óxido de propileno

10 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de propileno

45

20 moles de óxido de etileno y 1 mol de óxido de propileno

20 moles de óxido de etileno y 3 moles de óxido de propileno

20 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de propileno

50

25 moles de óxido de etileno y 1 mol de óxido de propileno

25 moles de óxido de etileno y 3 moles de óxido de propileno

55

25 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de propileno

con, en cada caso, 1 mol de metanol, etanol, n-propanol, isopropanol o butanol.

60

También puede emplearse un politetrahidrofurano parcialmente eterificado, que por un lado porte un grupo alquílico como grupo terminal, preferentemente un grupo alquílico  $C_1$ - a  $C_4$ -.

65

La esterificación se implementa de forma que la razón molar de los ácidos carboxílicos insaturados respecto al alquilpolialquilenglicol valga de 1:1 a 10:1, preferentemente de 1:1 a 5:1. El ácido carboxílico en exceso puede permanecer en la mezcla de esterificación. Si fuera necesario, puede extraerse de ésta por destilación o extracción.

Para la esterificación puede emplearse favorablemente un catalizador, aunque también puede efectuarse sin catalizador. Sin embargo, también puede resultar favorable realizar la esterificación en ausencia de catalizador, porque los

## ES 2 299 442 T3

polialquilenglicoles son disociados por los ácidos y los productos de la fisión pueden conducir a reacciones secundarias no deseadas.

Como catalizador se pueden emplear todos los ácidos orgánicos e inorgánicos. Son ejemplos: ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido di- y polisulfúrico, trióxido de azufre, ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluolsulfónico, ácidos C<sub>2</sub>- a C<sub>30</sub>- alquilbencenosulfónicos, monoéster del ácido sulfúrico de alcoholes C<sub>1</sub>- a C<sub>30</sub>-, monoéster del ácido sulfúrico de alquilpolialquilenglicoles, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido polifosfórico, ácido hidrocórico, ácido perclórico e intercambiadores iónicos ácidos.

La cantidad de catalizador, respecto a toda la mezcla de reacción, asciende, por ejemplo, a del 0 al 10% en peso, preferentemente del 0,05 al 7% en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 al 5% en peso.

Son disolventes orgánicos apropiados como medio de arrastre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, isoalifáticos, linealalifáticos, alifático-aromáticos y aromáticos puros. Los puntos de ebullición del medio de arrastre se encuentran, por ejemplo, entre 60°C y 300°C, preferentemente entre 70°C y 150°C. También se pueden emplear mezclas técnicas de diferentes medios de arrastre. Estas mezclas originan con frecuencia un rango de ebullición. Estas mezclas se designan también como gasolinas especiales, gasolina de petróleo, gasolinas de límite de ebullición, nafta o fracciones de éter de petróleo. Estas mezclas se originan a menudo como fracción de refinería. Se pueden elaborar mediante oligomerización e hidrogenaciones selectivas de olefinas de craqueo de vapor.

Son ejemplos de estas gasolinas de límite de ebullición, por ejemplo, gasolinas con los rangos de ebullición entre 90°C y 100°C, entre 100°C y 140°C ó entre 140°C y 160°C.

Se trata por lo general de mezclas de alcanos.

Las fracciones pueden contener, dependiendo del origen, componentes n-alifáticos puros, isoalifáticos, alifático-aromáticos o aromáticos puros.

Como medio de arrastre resultan apropiadas todas las mezclas de hidrocarburos que sean apropiados. Un resumen de las mezclas de hidrocarburos técnicamente accesibles se encuentra, por ejemplo, en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1995, Vol. 13, pág. 744 y siguientes, Capítulo Hidrocarburos o *ibidem* Vol. 12, pág. 126 y siguientes, Capítulo Combustibles y Vol. 12, pág. 341 y siguientes. Capítulo Gasolina. Otro resumen sobre mezclas de hidrocarburos se encuentra en la Enciclopedia Ullmann's de Química Industrial, 1989 Vol. A 13, pág. 227-281 en el Capítulo Hidrocarburos, así como *ibidem* en Vol. A 16, pág. 719-755 en el Capítulo Combustibles para Motores.

Los medios de arrastre forman junto con agua una mezcla azeotrópica, que posee generalmente un punto de ebullición inferior al del componente de bajo punto de ebullición. Los puntos de ebullición de las mezclas azeotrópicas se encuentran, por ejemplo, de manera especialmente preferente entre 70°C y 130°C.

Son ejemplos de medio de arrastre: n-parafinas como hexano, decano, undecano, dodecano, octadecano, iso-parafinas como isooctano, isodecano, isododecano, isohexadecano, isooctadecano, cicloparafinas como ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, compuestos aromáticos como benzol, toluol, o-, m- y p-xilol, mezclas de xiloles, trimetilbenceno, tetrametilbenceno, mesitileno, etilbenceno, isopropilbenceno, n-butilbenceno, isobutilbenceno. Se prefieren ciclohexano, metilciclohexano, toluol, mezclas de xiloles y o-xilol. Se prefiere especialmente el toluol. La proporción de medio de arrastre en la mezcla de reacción asciende a del 5 al 50% en peso, preferentemente del 10 al 25% en peso, relativo a la suma de ácido carboxílico insaturado y alquilpolialquilenglicol.

La proporción de medio de arrastre en la mezcla de reacción se selecciona conforme a la invención, de forma que el medio de arrastre posea en la mezcla de reacción un punto de ebullición de 100 a 150°C, preferentemente entre 110 y 140°C. Los puntos de ebullición del azeótropo y del medio de arrastre son por lo general mayores en la mezcla que los de las sustancias puras.

Para proteger el polialquilenglicol cerrado por un extremo por un grupo terminal durante la esterificación frente a la descomposición oxidativa, puede haber presentes agentes reductores en concentraciones de hasta el 5% en peso, preferentemente de hasta el 2% en peso, relativo a la mezcla de reacción. Como agentes reductores se emplean, por ejemplo, derivados del fósforo como hipofosforoso ácido, fosforoso ácido, dióxido de azufre, tiosulfato y/o ditionita. También puede prescindirse de agentes reductores.

Para evitar la polimerización prematura de los ácidos insaturados y sus ésteres, se emplean inhibidores convencionales de la polimerización, como por ejemplo, fenotiazina, monometiléter de hidroquinona o di-tert.-butil-para-cresol. Las concentraciones de inhibidores alcanzan, por ejemplo, del 0,001 al 2% en peso, preferentemente del 0,005 al 0,5% en peso.

La esterificación se efectúa, por ejemplo, a temperaturas de 80 a 200°C. Se prefieren las temperaturas de 90 a 170°C, de manera especialmente preferente de 110 a 140°C.

Para la inertización se emplea convencionalmente nitrógeno.

Si, por ejemplo, durante la esterificación, se hace atravesar una corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción, se fomenta la destilación del azeótropo. Se hace atravesar, por ejemplo, preferentemente de 0,1 a 5 veces por hora, preferentemente de 0,5 a 2 veces por hora la cantidad del contenido del reactor en nitrógeno a través de la mezcla de esterificación.

El azeótropo se condensa en un intercambiador de calor y se separa en un cubeta de separación de fases en una fase superior orgánica y una fase inferior acuosa. La fase orgánica superior se recicla de nuevo al reactor de esterificación mediante la apropiada guía de las tuberías.

La esterificación puede llevarse a cabo, determinándose la cantidad agua formada y/o determinándose titrimétricamente el índice ácido de la mezcla de reacción en las muestras. La esterificación tiene lugar hasta que el índice ácido no sigue reduciéndose o la cantidad de agua no sigue aumentando. Dependiendo del grado de alcoxilación se precisan para ello diferentes tiempos. Cuanto más alto sea el grado de alcoxilación, tanto más largos serán los tiempos de esterificación necesarios. Por ejemplo, con un 17% en peso de toluol como medio de arrastre a 130°C se necesitan los siguientes tiempos de esterificación, para obtener al menos una conversión de 85%:

| alquilpolialquilenglicol                  | tiempo de esterificación en horas |
|-------------------------------------------|-----------------------------------|
| metilpolietilenglicol con masa molar 350  | 4                                 |
| metilpolietilenglicol con masa molar 500  | 5                                 |
| metilpolietilenglicol con masa molar 750  | 7                                 |
| metilpolietilenglicol con masa molar 1000 | 8                                 |
| metilpolietilenglicol con masa molar 2000 | 12                                |

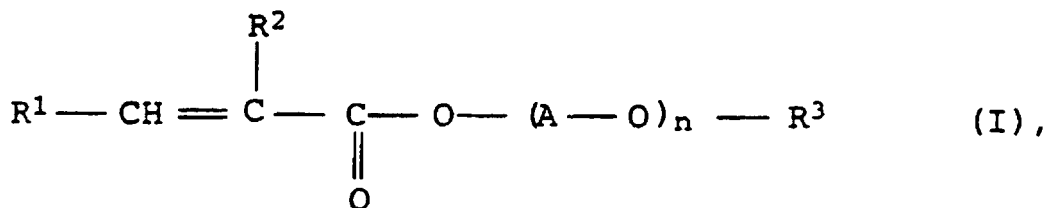
Tras la conclusión de la esterificación, el medio de arrastre permanece en la mezcla de reacción o se extrae por destilación hasta un contenido residual del 1-5% en peso. En un modo de ejecución preferente no se extrae el medio de arrastre y los productos de esterificación, que contienen aprox. del 10 al 30% en peso de medio de arrastre, se guardan en un depósito de almacenamiento hasta su empleo en la polimerización. El almacenamiento puede realizarse a de 10 a 50°C en nitrógeno o mezclas nitrógeno/aire. La mezcla es fácil de bombear y posee por ejemplo, a 30°C una viscosidad de aprox. 30 mPas, a 60°C una viscosidad de aprox. 15 mPas. La temperatura de cristalización del éster se reduce con el medio de arrastre, de forma que sea posible un almacenamiento a menores temperaturas. Cuanto menor sea la temperatura de almacenamiento, mayor tiempo podrá almacenarse el éster.

Como aparatos sirven, por ejemplo, todos los aparatos de destilación empleados convencionalmente, por ejemplo, reactores de tanque agitado, aparatos de destilación por borboteo con y sin circuito de recirculación, evaporador de capa fina, evaporador de película descendente o evaporador de haz de tubos. La ejecución de la esterificación a presión reducida, por ejemplo, a de 1 a 900 mbar resulta a menudo útil para reducir la carga de temperatura del producto de esterificación. Cuando se emplee un dispositivo de vacío efectivo, como por ejemplo, evaporador de émbolo rotativo o bombas de paleta deslizante, puede reducirse la presión a aprox. 1 mbar. Con otros dispositivos de vacío, por ejemplo, emisores de vapor o bombas de anillo de agua se alcanzan presiones de 10 a 100 mbar.

El contenido en medio de arrastre existente en la mezcla de reacción tras la esterificación de los ácidos carboxílicos, puede reducirse mediante destilación del medio de arrastre relativamente rápido a una concentración de aprox. 1 al 5% en peso. En cambio, la separación completa del medio de arrastre de la mezcla de reacción emergente durante la esterificación con ayuda de una simple destilación es muy costosa en tiempo y no ocurre cuantitativamente. Como los medios de arrastre no perturban la polimerización, pueden permanecer bajas concentraciones de medio de arrastre en el monómero y extraerse en un instante posterior. La polimerización del producto de esterificación se lleva a cabo en medio acuoso. La polimerización se realiza preferentemente en agua pura o se emplean mezclas de agua y alcoholes C<sub>1</sub>- a C<sub>4</sub>-. La concentración de los polímeros en la disolución acuosa asciende, por ejemplo, del 20 al 70, preferentemente del 30 al 50% en peso.

Acorde al procedimiento conforme a la invención, se elaboran de manera especialmente preferente copolímeros de ésteres a partir de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polialquilenglicoles cerrados por un extremo por un grupo terminal. Estos copolímeros se emplean, por ejemplo, como agentes dispersantes para sólidos inorgánicos, particularmente como licuefactor del hormigón. En la copolimerización se emplean preferentemente

(a) Ésteres de la Fórmula



donde

$\text{R}^1, \text{R}^2$  son iguales o diferentes y representan H o  $\text{CH}_3$

A es un grupo alquileo con 2- 4 átomos de carbono ó  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,

$\text{R}^3$  representa  $\text{C}_1$ - a  $\text{C}_{50}$ -alquil ó  $\text{C}_1$ - a  $\text{C}_{18}$ -alquilfenil y

n es un número del 2 al 300,

y

(b) Al menos un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado o sus sales.

Los monómeros (a) y (b) se copolimerizan preferentemente en una razón en peso de 98:2 a 2:98. Resulta además particularmente interesante la copolimerización de

(a) Ésteres del ácido acrílico o metacrílico de polialquilenglicoles cerrados por un lado con grupos  $\text{C}_1$ - a  $\text{C}_4$ - alquílicos terminales con masas molares de 100 a 10 000 y

(b) Ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Resulta de especial importancia técnica la elaboración de copolímeros a partir de

(a) Ésteres de ácido metacrílico y metilpolietilenglicol con masas molares de 100 a 10 000 y

(b) Ácido metacrílico.

Como iniciadores de la polimerización se pueden emplear todos los peroxo- y azoiniciadores hidrosolubles conocidos. Son iniciadores de la polimerización preferidos especialmente el peróxido de hidrógeno así como el peroxodisulfato sódico, potásico y amónico. Las concentraciones de iniciadores alcanzan, por ejemplo, del 0,1 al 10, preferentemente del 0,5 al 5% en peso, relativo a los monómeros empleados en la polimerización.

El peso molecular de los polímeros puede ajustarse selectivamente con ayuda de reguladores de la polimerización. Como reguladores de la polimerización se emplean, por ejemplo, hidrosolubles compuestos del azufre, del nitrógeno y del fósforo. Ejemplos de reguladores de la polimerización son: hidrogenosulfito sódico, disulfito sódico, tiosulfato sódico, hipofosfito sódico, ácido fosforoso, ácido mercaptopropiónico, ácido mercaptoacético, mercaptoetanol, sales de metales alcalinos de los ácidos citados o mezclas de los reguladores de la polimerización citados. Las concentraciones de regulador de la polimerización empleadas en la polimerización alcanzan, por ejemplo, del 0,1 al 10, preferentemente del 1 al 5% en peso, relativo a los monómeros empleados en la polimerización.

El producto de reacción anhidro obtenido durante la esterificación puede polimerizarse independientemente o preferentemente junto con otros monómeros. La polimerización puede efectuarse en continuo o en discontinuo. En un proceso por lotes se precarga, por ejemplo, agua como medio de polimerización en un calderín provisto de un dispositivo de mezcla, condensador de reflujo y separador de agua, se calienta a la temperatura de polimerización y, tras el comienzo de la polimerización, se añaden en continuo o por lotes el producto de esterificación, un iniciador y, si fuera necesario, un regulador. La polimerización puede efectuarse a presión normal, a alta presión o también a presión reducida. En todos los casos se lleva a cabo con ebullición de la mezcla de reacción. Conforme a la presente invención, o bien todo el medio de arrastre empleado durante la esterificación o - si ya se ha extraído previamente una parte del medio de arrastre - la parte del medio de arrastre que permanece en la mezcla polimerizable durante la polimerización, se separa por destilación azeotrópica de la mezcla de reacción y se recicla el agua destilada. También se puede sustituir la cantidad de agua destilada en la mezcla de reacción por una alimentación de agua fresca. De este modo se garantiza que la concentración de agua en la mezcla de reacción permanezca prácticamente constante durante la polimerización. El medio de arrastre empleado en la reacción de esterificación se distribuye en el reactor de polimerización sobre una superficie relativamente grande y se extrae, por tanto, rápidamente del sistema. El azeótropo

se condensa, se separa en 2 fases y se recicla o se elimina la fase acuosa. De este modo se extrae destilativamente el medio de arrastre, en la medida en que se introduce con el producto de esterificación en la zona de polimerización, del reactor de polimerización junto con agua, como mezcla azeotrópica. La concentración estacionaria de medio de arrastre en el reactor de polimerización es, en consecuencia, pequeña y no tiene ningún efecto negativo sobre la polimerización. El medio de arrastre destilado en la polimerización puede emplearse de nuevo durante la esterificación. Si se precisara una limpieza, podría purificarse, por ejemplo, con ayuda de una extracción líquido-líquido con agua. El medio de arrastre puede también destilarse o someterse a una destilación de vapor de agua, antes de emplearlo de nuevo en la esterificación.

En el procedimiento por lotes antes descrito, se pueden introducir los monómeros, el iniciador y, si fuera necesario, el regulador en el reactor durante de 1 a 20, preferentemente de 2 a 10 horas. Tras la conclusión de la dosificación, la mezcla de reacción se polimeriza ulteriormente durante, por ejemplo, otras de 0,1 a 10, preferentemente de 0,5 a 3 horas. La polimerización ulterior se efectúa preferentemente asimismo con ebullición de la mezcla de reacción. Además, si fuera necesario, se pueden extraer por destilación residuos de medios de arrastre de la mezcla de polimerización. La proporción de disolvente orgánico en la disolución acuosa polimérica asciende, tras la polimerización, preferentemente a menos de 100 ppm. Según el procedimiento conforme a la invención es incluso posible, extraer el medio de arrastre totalmente de la mezcla obtenida en la polimerización. Los contenidos residuales de medio de arrastre en la disolución de polimerización alcanzan, por ejemplo, de 0 a 50, mayoritariamente de 1 a 30 ppm.

Para elevar el rendimiento espacio-temporal durante la polimerización mediante una destilación azeotrópica más rápida del medio de arrastre, puede resultar favorable introducir nitrógeno o vapor de agua en el reactor de polimerización. De este modo se aumenta la velocidad de destilación del azeótropo.

Si se elaboran copolímeros, que contengan como comonomero un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado polimerizado, puede añadirse, antes, durante o después de la polimerización, una base para la neutralización. Se pueden emplear todas las sustancias reactivas básicas, por ejemplo, óxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario, los correspondientes hidróxidos de metales alcalino-térreos, hidróxido de aluminio, hidróxido de hierro, óxido de hierro, amoniaco y aminas como ciclohexilamina, dicitclohexilamina, butilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y morfolina. Preferentemente se emplea hidróxido sódico en forma de disoluciones acuosas a del 10 al 50% en peso para la neutralización de los grupos ácidos de los comonomeros.

Los éteres de polialquilenglicol cerrados por un extremo por un grupo terminal utilizados durante la esterificación pueden contener hasta un 5% en peso de proporción de dioles. El contenido en polialquilenglicoles en los éteres de polialquilenglicol cerrados por un extremo por un grupo terminal se encuentra preferentemente en el rango del 0,1 al 3% en peso. La copolimerización de los ésteres de éteres de polialquilenglicol cerrados por un extremo por un grupo terminal de la Fórmula I puede efectuarse, por ejemplo, también con monómeros conteniendo grupos sulfónicos como vinilsulfonato sódico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico o ácido metalilsulfónico. Los monómeros conteniendo grupos sulfo pueden co-emplearse, si fuera necesario, en mezcla con otros monómeros como los ácidos acrílico o metacrílico durante la copolimerización de los ésteres de la Fórmula I. Otros comonomeros apropiados para los compuestos de la Fórmula I son, por ejemplo, vinilacetato, estírol, C<sub>1</sub>- a C<sub>25</sub>-alquilacrilatos o -metacrilatos, vinilpirrolidona, acrilamida, metacrilamida, hidroxialquilacrilatos o -metacrilatos como hidroxipropilmetacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato y glicidilmetacrilato.

Por el procedimiento conforme a la invención se obtienen disoluciones poliméricas acuosas, que o bien no contienen ningún disolvente orgánico o contienen sólo bajas concentraciones de un disolvente orgánico. Frente al procedimiento descrito en la EP-A-0 884 290, en el procedimiento conforme a la invención, el rendimiento espacio-temporal es sustancialmente mayor para una calidad comparable del producto. Los polímeros obtenidos por el procedimiento conforme a la invención son excelentes licuefactores del hormigón. Conforme a la invención, la polimerización también puede efectuarse a mayores concentraciones, sin reducir de este modo la efectividad de los polímeros como licuefactor del hormigón. La concentración de los polímeros en la mezcla de reacción puede alcanzar hasta un 70% en peso. Se elaboran mayormente disoluciones poliméricas acuosas con concentraciones del 30 al 60% en peso.

Las descripciones porcentuales de los ejemplos representan porcentajes en peso. La conversión durante la esterificación se determinó con ayuda de la espectroscopía RMN. El valor de K de los polímeros se determinó según H. Fikentscher, Química de la Celulosa, Vol. 13, 58-64 y 71 a 74 (1932) en disolución acuosa para un valor de pH de 7, una temperatura de 25°C y una concentración de polímero de la sal sódica del copolímero del 1% en peso.

#### Éster 1

En un reactor de 2 litros de capacidad con conducto de alimentación del gas y separador de agua se rellenaron 478 g (0,478 moles) de metilpolietilenglicol con un peso molar de 1000, 167 g (1,94 moles) de ácido metacrílico, 1,9 g de un ácido hipofosforoso acuoso al 50%, 0,08 g de fenotiazina, 4,1 g de ácido p-toluolsulfónico y 130 g de toluol y se calentaron con paso de nitrógeno durante 13 horas a una temperatura de 130°C. El agua producida se separó en el separador de agua y el toluol se recirculó al reactor. El índice ácido de la mezcla de reacción alcanzó 114 mg KOH/g, la conversión del metilpolietilenglicol, 95%.

## ES 2 299 442 T3

### Éster 2

Se elaboró como el Éster 1, aunque con la única excepción de que se emplearon 19,5 g de ácido p-toluolsulfónico. El índice ácido de la mezcla de reacción alcanzó los 130 mg KOH/g, la conversión del metilpolietilenglicol, 97%.

### Éster 3

Se elaboró como el Éster 1, aunque con la única excepción de que se emplearon 123 g (1,43 moles) de ácido metacrílico. El índice ácido de la mezcla de reacción alcanzó los 78 mg KOH/g, la conversión del metilpolietilenglicol, 95%.

### Éster 4

Se elaboró como el Éster 1, aunque con la única excepción de que se emplearon 82 g (0,96 moles) de ácido metacrílico. El índice ácido de la mezcla de reacción alcanzó los 55 mg KOH/g, la conversión del metilpolietilenglicol, 96%.

### Ejemplo 1

En un reactor de 2 litros de capacidad, provisto de dosificaciones de alimentación, conducto de alimentación del gas y separador de agua con condensador de reflujo, se calentaron 583 g de agua con paso constante de nitrógeno hasta ebullición con reflujo y se abastecieron simultáneamente durante 6 horas con conservación de la ebullición del reflujo a partir de 3 corrientes concurrentes.

La alimentación 1 consistía en 590 g de éster 1, la Alimentación 2 en una disolución de 7,4 g peroxodisulfato sódico en 86 g de agua y la Alimentación 3 en una disolución de 17 g de hipofosfito sódico en 12 g de agua. El toluol, destilado durante la introducción de la Alimentación 1, se separó en el separador de agua. El agua separada simultáneamente se recircula de nuevo al reactor. Tras la conclusión de la dosificación se polimerizó ulteriormente la mezcla de reacción durante 2 horas. Tras la polimerización ulterior se enfrió la mezcla de reacción y se neutralizó mediante la adición de 85 g de hidróxido sódico acuoso al 50%. El contenido en sólidos de la mezcla de reacción alcanzó el 40%, el valor de K del copolímero, 30,6. El contenido residual de toluol se encontró por debajo de 10 ppm.

El contenido en metilpolietilenglicol no esterificado alcanzó el 5%, relativo al polímero.

### Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción de que, en vez de la disolución de hipofosfito sódico, se empleó una disolución de 17 g de disulfito sódico en 26 g de agua. El contenido en sólidos de la disolución polimérica alcanzó el 40%, el valor de K del polímero, 30,0. El contenido residual de toluol se encontró inferior a 10 ppm. El contenido en metilpolietilenglicol no esterificado alcanzó el 5%, relativo al polímero.

### Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción de que se emplearon 590 g del Éster 2. El contenido en sólidos de la disolución polimérica alcanzó el 40%, el valor de K del polímero, 29,9. El contenido residual de toluol se encontró inferior a 10 ppm. El contenido en metilpolietilenglicol no esterificado alcanzó el 3%, relativo al polímero.

### Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción de que se emplearon 446 g de agua como carga previa. Tras la polimerización y neutralización se obtuvo una disolución polimérica con un contenido en sólidos del 50% en peso. El copolímero tuvo un valor de K de 30,9. El contenido residual de toluol en la mezcla de reacción fue inferior a 10 ppm. El contenido en metilpolietilenglicol no esterificado alcanzó el 5%, relativo al polímero.

### Ejemplo 5

Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción de que se emplearon 590 g del Éster 3. Tras la neutralización con 38 g de hidróxido sódico acuoso al 50% se obtuvo una disolución polimérica con un contenido en sólidos del 40%. El copolímero tuvo un valor de K de 29,5. El contenido en metilpolietilenglicol no esterificado alcanzó el 3%, relativo al polímero.

### Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 5, con la excepción de que se emplearon 590 g del Éster 4. Tras la neutralización con 20 g de hidróxido sódico acuoso al 50% se obtuvo una disolución polimérica con un contenido en sólidos del 40%. El



## ES 2 299 442 T3

copolímero tuvo un valor de K de 25. El contenido en metilpolietilenglicol no esterificado alcanzó el 4%, relativo al polímero.

### Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción de que simultáneamente con las corrientes concurrentes no modificadas para ésteres y disolución de peroxodisulfato sódico, se disolvieron 5 g de bisulfito sódico en 20 g de agua y al mismo tiempo se añadieron 85 g de hidróxido sódico al 50%. Tras una polimerización ulterior de 1 hora, se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. El contenido en sólidos de la disolución polimérica alcanzó el 40%, el valor de pH, 6,7. El copolímero tuvo un valor de K de 27.

Los copolímeros elaborados acorde a los Ejemplos 1 - 4 se estudiaron respecto a su efecto dispersante, es decir, por el test del mortero conforme a la DIN 1164 y/o EN 196.

En la Tabla se indican los resultados obtenidos de ese modo.

En la Tabla se representa el efecto licuefactor de los polímeros sobre una mezcla de morteros en base a la medida de la difusión, tras 1, 30, 60 y 90 minutos.

TABLA

| Medida de la Difusión en cm de una Mezcla de Mortero Conforme a la DIN 1164 |               |                 |                 |                 |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                                                             | Tras 1 minuto | Tras 30 minutos | Tras 60 minutos | Tras 90 minutos |
| Ejemplo 1                                                                   | 21,1          | 18,6            | 17,2            | 16,4            |
| Ejemplo 2                                                                   | 21,1          | 19,0            | 17,5            | 16,5            |
| Ejemplo 3                                                                   | 20,7          | 17,9            | 16,7            | 16,1            |
| Ejemplo 4                                                                   | 20,8          | 18,5            | 17,0            | 16,2            |

#### Concentraciones Necesarias:

500 g de cemento HD CEM J 32,5 R

1350 g de CEN-Normsand

225 g de agua potable

Polímero: 0,15% contenido en sólidos calculado en base a la cantidad de cemento empleado; es decir, 0,75 g de polímero.

Antiespumante: 0,35% relativo a la cantidad de licuefactor empleado.

## REIVINDICACIONES

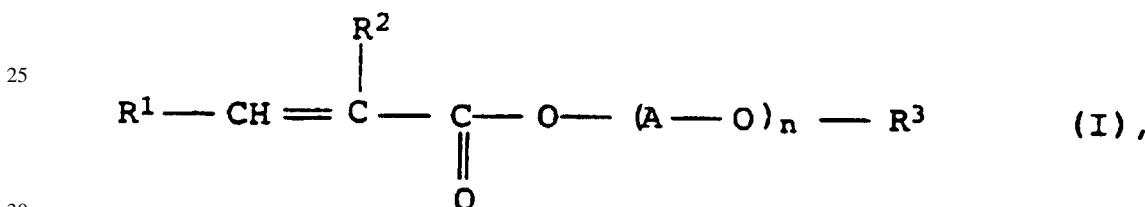
1. Procedimiento para la elaboración de polímeros hidrosolubles de ésteres a partir de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polialquilenglicoles mediante esterificación azeotrópica en presencia de disolventes orgánicos, que forman un azeótropo con agua, de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con polialquilenglicoles, sellados por un extremo por un grupo terminal, hasta al menos el 85% en peso, y posterior polimerización radical de los ésteres así obtenidos, si fuera necesario, junto con otros monómeros etilénicamente insaturados en medio acuoso, **caracterizado** porque los disolventes orgánicos separan de la mezcla de reacción por destilación azeotrópica durante la polimerización y se recicla el agua extraída por destilación o se sustituye la cantidad de agua destilada en la mezcla de reacción por una alimentación de agua fresca.

2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque el contenido en disolvente orgánico en la disolución monomérica asciende hasta el 30% en peso.

3. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el contenido en disolvente orgánico en la disolución monomérica asciende a del 1 al 5% en peso.

4. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se copolimerizan

(a) Ésteres de la Fórmula



donde

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  son iguales o diferentes y representan H ó  $\text{CH}_3$

A es un grupo alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$\text{R}^3$  representa  $\text{C}_1$ - a  $\text{C}_{50}$ -alquil ó  $\text{C}_1$ - a  $\text{C}_{18}$ -alquilfenil y

n es un número de 2 a 300,

con

(b) Al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado o sus sales.

5. Procedimiento acorde a la Reivindicación 4, **caracterizado** porque los monómeros (a) y (b) se copolimerizan en una razón en peso 98 : 2 a 2 : 98.

6. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se copolimerizan

(a) Ésteres del ácido acrílico o metacrílico de polialquilenglicoles bloqueados por un lado por grupos  $\text{C}_1$ - a  $\text{C}_4$ -alquil terminales con masas molares de 100 a 10.000

con

(b) Ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

7. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se copolimerizan

(a) Ésteres del ácido metacrílico y metilpolietilenglicol con masas molares de 100 a 10.000

con

(b) Ácido metacrílico.

8. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la copolimerización se efectúa en presencia de del 0,1 al 10% en peso de un regulador de la polimerización.

## ES 2 299 442 T3

9. Procedimiento acorde a la Reivindicación 8, **caracterizado** porque como regulador de la polimerización se emplean hidrogenosulfito sódico, disulfito sódico, tiosulfato sódico, hipofosfito sódico, ácido fosforoso, 2-mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico, ácido mercaptoacético, Sales de metales alcalinos de los ácidos citados o mezclas de estos reguladores de la polimerización.

5

10. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque los grupos ácidos de los polímeros se neutralizan, al menos parcialmente, con bases durante o después de la polimerización.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65