

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 159**

51 Int. Cl.:
C08F 20/06 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07857311 .0**
96 Fecha de presentación: **10.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2099836**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCIÓN DE LA VISCOSIDAD DE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLÍMERO DE POLÍMEROS HIDROSOLUBLES.**

30 Prioridad:
11.12.2006 EP 06125825

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
KRÜGER, Christian;
RENONCOURT, Audrey;
BÖLTER, Henning;
MOSSBACH, Ralf;
HAAS, Klaus y
WEBER, Manfred

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

ES 2 369 159 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 reducción de la viscosidad de dispersiones acuosas de polímero de polímeros hidrosolubles

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la reducción de la viscosidad de una dispersión acuosa de polímero de un polímero hidrosoluble, que está caracterizada porque a la dispersión acuosa de polímero de polímero hidrosoluble se añade al menos

a) un homopolímero de ácido acrílico con un peso molecular promedio en peso $M_w \leq 20000$ g/mol [polímero A], y/o

b) un copolímero de ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico con un peso molecular promedio en peso $M_w \leq 20000$ g/mol [polímero B],

en una cantidad de un 0,1 a un 20 % en peso, referido a la dispersión acuosa de polímero.

Frecuentemente se obtienen disoluciones acuosas de polímero polimerizándose a través de radicales monómeros con insaturación etilénica correspondiente en medio acuoso. No obstante, en estas disoluciones de polímero acuosas es problemático que presenten valores de viscosidad elevados ya con contenidos en productos sólidos polímeros reducidos. En la elaboración subsiguiente de las disoluciones acuosas de polímero, éstas presentarían un contenido en producto sólido polímero indeseablemente reducido, o bien una viscosidad indeseablemente elevada. Mediante adición de compuestos inorgánicos u orgánicos especiales, en especial sales, antes, durante o tras la polimerización, la solubilidad de los polímeros disueltos en medio acuoso se reduce en tal medida que los polímeros hidrosolubles se presentan como fase heterogénea en medio acuoso (= dispersiones acuosas de polímero de polímeros hidrosolubles). Si estos compuestos inorgánicos u orgánicos se añaden al medio acuoso antes y/o durante la polimerización, se pueden obtener dispersiones acuosas de polímero de polímeros hidrosolubles, que - a la misma viscosidad o a viscosidad más reducida - presentan contenidos en productos sólidos polímeros claramente más elevados en comparación con las correspondientes disoluciones acuosas de polímero.

Dispersiones acuosas de polímero de polímeros hidrosolubles y su obtención bajo empleo de compuestos inorgánicos u orgánicos especiales son conocidos por el especialista (véase, a modo de ejemplo, la DE-A 10041394, la DE-A 10110831, la FR-A 2815635, la FR-A 2816833, la US-A 4 380 600, la US-A 4 883 536, la US-A 5 605 970, la PE-A 183466, la EP-A 984990, la WO 97/34933, la WO 01/17914, la WO 03/46024, la WO 05/12378, la WO 05/100415 o la WO 05/100416).

Sin embargo, las dispersiones acuosas de polímero de polímeros hidrosolubles, tras su obtención bajo empleo de compuestos inorgánicos u orgánicos especiales, presentan aún valores de viscosidad que no se pueden reducir adicionalmente, o se pueden reducir sólo de manera insignificante, tampoco mediante cantidades adicionales de compuestos inorgánicos u orgánicos empleados para la obtención.

Por lo tanto, existía la tarea de poner a disposición compuestos a través de los cuales se pudieran reducir los valores de viscosidad de dispersiones acuosas de polímero de polímeros hidrosolubles.

Sorprendentemente, el problema se solucionó mediante el procedimiento definido al inicio.

Como polímeros A entran en consideración todos los homopolímeros de ácido acrílico con un peso molecular promedio en peso $M_w \leq 20000$ g/mol. Se entiende por homopolímeros de ácido acrílico todos los compuestos oligómeros o polímeros, que están constituidos por al menos cinco unidades ácido acrílico, y presentan, por consiguiente, un peso molecular ≥ 360 g/mol. Los polímeros A presentan preferentemente un peso molecular promedio en peso ≥ 500 g/mol y ≤ 15000 g/mol, y de modo especialmente preferente ≥ 1000 g/mol y ≤ 10000 g/mol, o bien ≥ 1000 g/mol y ≤ 5000 g/mol.

La obtención de polímeros A es común para el especialista, y se efectúa, a modo de ejemplo, mediante polimerización a través de radicales de ácido acrílico, bajo empleo de reguladores de cadenas de radicales en un disolvente polar, como por ejemplo alcoholes, como metanol, etanol o isopropanol, cetonas, como acetona o metiletilcetona, éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, sulfóxidos, como dimetilsulfóxido, formamidas, como dimetilformamida, así como especialmente en agua (véase, a modo de ejemplo, Ullmann Encyclopedia, Wiley VCH, 6ª edición, 2000 Electronic Release, capítulo "Polyacrylates"). Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de disolventes polares.

Naturalmente, en el ámbito de este documento, los polímeros A comprenden también los homopolímeros de ácido acrílico neutralizados o parcialmente neutralizados con bases habituales, como hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido amónico, así como compuestos amínicos orgánicos.

5 Como polímeros B entran en consideración todos los copolímeros de ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico con un peso molecular promedio en peso $M_w \leq 2000$ g/mol. Se entiende por copolímeros de ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico todos los compuestos oligómeros o polímeros que están constituidos al menos por dos unidades ácido acrílico y al menos dos unidades anhídrido de ácido maleico, y presentan, por consiguiente, un peso molecular ≥ 340 g/mol. Los polímeros B presentan preferentemente un peso molecular promedio en peso ≥ 500 g/mol y ≤ 15000 g/mol, y en especial preferentemente ≥ 1000 g/mol, y ≤ 10000 g/mol, o bien ≥ 1000 g/mol y ≤ 5000 g/mol.

10 La obtención de polímeros B es común para el especialista, y se efectúa, a modo de ejemplo, mediante polimerización a través de radicales de ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico bajo empleo de reguladores de cadenas radicales en un disolvente polar, como por ejemplo alcoholes, como metanol, etanol o isopropanol, cetonas, como acetona o metilacetona, éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, sulfóxidos, como dimetilsulfóxido, formamidas, como dimetilformamida, así como especialmente en agua (véase, a modo de ejemplo, la DE-A 3138574, la DE-A 3147489, B. C. Trivedi, B. M. Culbertson, Maleic Anhydride, capítulo 9, 9.2.5 Acrylic Acid, Plenum Press 1982, New York). Naturalmente se pueden emplear también mezclas de disolventes polares.

15 Naturalmente, en el ámbito de este documento, los polímeros B comprenden también los derivados de ácido maleico formados mediante reacción de grupos anhídrido con agua, así como los copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico neutralizados con bases habituales, como hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido amónico, así como compuestos amínicos orgánicos.

El polímero B está constituido ventajosamente por ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico en proporción cuantitativa de 9 : 1 a 1 : 9, preferentemente 5 : 1 a 1 : 5, y de modo especialmente preferente 3 : 1 a 1 : 3.

20 Los pesos moleculares promedio en peso de los polímeros A y B se determinan de un modo de uso común para el especialista, en ajuste a DIN 55672-1 mediante cromatografía de permeación en gel (a modo de ejemplo a 35°C en columnas de separación Suprema con agua desionizada, tamponada a pH 7, como agente eluyente).

25 Para la reducción de la viscosidad de una dispersión acuosa de polímero de un polímero hidrosoluble, se añade a la misma un 0,1 a un 20 % en peso, frecuentemente un 1 a un 15 % en peso, y a menudo un 2 a un 10 % en peso, referido respectivamente a la dispersión acuosa de polímero de polímero hidrosoluble, al menos de uno de los polímeros A y/o B citados anteriormente. En este caso, el tipo y la cantidad de polímeros A y/o B a añadir para la reducción de la viscosidad es fuertemente dependiente de la dispersión acuosa de polímero de polímero hidrosoluble, en especial del tipo y cantidad de polímero hidrosoluble, tipo y cantidad de compuestos orgánicos empleados para la formación de la fase heterogénea, así como de la medida de reducción de viscosidad deseada. Si es necesario, el especialista puede determinar el tipo apropiado y la cantidad de al menos un polímero A y B mediante algunos ensayos rutinarios. Naturalmente, para la reducción de la viscosidad se pueden emplear polímeros A o B aislados, o bien también mezclas de los mismos.

35 De modo especialmente ventajoso, el presente procedimiento según la invención es apropiado para la reducción de la viscosidad de una dispersión acuosa de polímero de un polímero hidrosoluble, que se obtuvo mediante polimerización inducida a través de radicales de al menos un monómero con insaturación etilénica MON en presencia de al menos un polímero hidrosoluble X, y al menos un polímero hidrosoluble Y, siendo seleccionado al menos un polímero hidrosoluble X a partir de

(a1) polímeros de injerto de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo sobre polialquilenglicol, o polialquilenglicol substituido por uno o ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino,

40 (a2) copolímeros de (met)acrilatos de alquilpolialquilenglicol y ácido (met)acrílico,

(a3) polialquilenglicoles,

(a4) polialquilenglicoles substituidos por uno o ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino,

y al menos un polímero hidrosoluble Y es seleccionado a partir de

45 (b1) copolímeros hidrolizados de éteres vinilalquílicos y anhídrido de ácido maleico como poliácido libre, o neutralizado al menos parcialmente con hidróxidos de metal alcalino o bases amónicas,

(b2) almidón, modificado o no modificado,

(b3) copolímeros sintéticos, obtenibles mediante copolimerización de

(β1) uno o varios monómeros no iónicos con insaturación monoetilénica,

(β2) uno o varios monómeros catiónicos con insaturación monoetilénica,

(β3) opcionalmente uno o varios monómeros aniónicos con insaturación monoetilénica,

5 siendo la fracción molar de monómeros catiónicos con insaturación monoetilénica (β2) incorporados por polimerización en (b3) más elevada que la fracción de monómeros aniónicos con insaturación monoetilénica (β3) incorporados por polimerización (β3).

Se dan a conocer sistemas de polímero correspondientes en la DE-A 102004063004, en especial en los párrafos [0038] a [0152], a los que se hará referencia expresamente en el ámbito de esta solicitud de patente.

10 La adición de polímeros A y/o B reductores de la viscosidad a las dispersiones acuosas de polímero de polímeros hidrosolubles se efectúa por regla general en el intervalo de temperaturas $\geq 0^{\circ}\text{C}$ y $\leq 100^{\circ}\text{C}$, preferentemente $\geq 10^{\circ}\text{C}$ y $\leq 80^{\circ}\text{C}$, y de modo especialmente preferente $\geq 20^{\circ}\text{C}$ y $\leq 70^{\circ}\text{C}$ a presión atmosférica (1 atm = 1,013 bar absolutos) bajo atmósfera de gas inerte o aire. Naturalmente, la adición de polímeros A y/o B se puede efectuar también a presiones elevadas. La adición de polímeros A y/o B se efectúa ventajosamente bajo mezclado, en especial bajo agitación de las dispersiones de polímero acuosas, llevándose a cabo el proceso de mezcla hasta que los polímeros A y/o B se han distribuido de manera homogénea en las dispersiones acuosas de polímero.

15 Las viscosidades alcanzadas mediante adición de los polímeros A y/o B reductores de viscosidad a las dispersiones acuosas de polímero de polímeros hidrosolubles se sitúan - a la misma temperatura de medida - por regla general alrededor de ≥ 200 mPas, frecuentemente ≥ 500 mPas, y a menudo incluso ≥ 1000 mPas, por debajo de los valores de viscosidad de dispersiones acuosas de polímeros sin adiciones, a las que no se añadieron polímeros A y/o B adicionales. La determinación de las viscosidades de dispersiones acuosas de polímero es común para el
20 especialista, y se efectúa en especial según el método de medida de Brookfield (DIN EN ISO 2555).

25 Las dispersiones acuosas de polímero de baja viscosidad obtenidas según la invención se pueden emplear en especial ventajosamente como componente en la obtención de pegamentos, masas de sellado, revoques de material sintético, pastas de papel, vellones de fibras, pinturas, productos farmacéuticos, o bien cosméticos, y agentes de revestimiento para substratos orgánicos o inorgánicos, así como para la modificación de agentes aglutinantes minerales o materiales sintéticos.

Los siguientes ejemplos no limitantes explicarán la invención.

Obtención de una dispersión acuosa de polímero de un polímero hidrosoluble

30 En un recipiente HWS de dos litros, equipado con un agitador de ancla y dos instalaciones de dosificación, se dispusieron a 20 hasta 25°C (temperatura ambiente) y bajo atmósfera de nitrógeno 401 g de agua desionizada, 453 g de una disolución acuosa de un polímero de injerto de acetato de vinilo/polietilenglicol (proporción cuantitativa acetato de vinilo/polietilenglicol : 60 /40; contenido en producto sólido 18,7 % en peso; Sokalan® HP 22G de BASF AG), 214 g de una disolución acuosa de un copolímero de anhídrido de ácido maleico/vinilmetiléter (proporción
35 cuantitativa anhídrido de ácido maleico/vinilmetiléter: 62,8/37,2; contenido en producto sólido 35,3 % en peso; Lupasol® MS de BASF AG). A esta disolución se añadieron bajo agitación 50 g de ácido acrílico y 0,011 g de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (Wako V 50 de la firma Wako) disueltos en 2,33 g de agua desionizada, y la mezcla de reacción obtenida se calentó a 64°C en 20 minutos. Después de alcanzar la temperatura se añadieron de manera continua con dosificación, comenzando simultáneamente, la adición de monómero, constituida por 75 g de ácido acrílico y 0,63 g de etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano (Sartomer® SR 9035 de la
40 firma Sartomer) en el intervalo de 3,5 horas, y la alimentación de iniciador, constituida por 0,09 g de Wako V 50, y 20 g de agua desionizada en el intervalo de 4 horas. Una vez acabada la dosificación de la alimentación de iniciador se agitó la mezcla de polimerización 30 minutos más a 64°C, y después se añadieron otros 0,16 g de Wako V 50, disueltos en 33,5 g de agua desionizada. A continuación se dejó reaccionar de modo subsiguiente la dispersión acuosa de polímero obtenida 2 horas más a 64°C. Después se enfrió la dispersión acuosa de polímero a temperatura ambiente, y se determinó la viscosidad de la dispersión acuosa de polímero obtenida en 2250 mPas.

45 La determinación de las viscosidades de las dispersiones acuosas de polímero se efectuó generalmente según DIN EN ISO 2555 con un viscosímetro de Brookfield "Brookfield RVT", husillo 3, 20 revoluciones por minuto; temperatura: 23°C; concentración del polímero (contenido en producto sólido), como se indica en los ejemplos.

Determinación de las viscosidades tras adición de los polímeros según la invención

5 La determinación de los valores de viscosidad se efectuó generalmente de tal manera que se mezclaron de manera homogénea 125 g de dispersión acuosa de polímero descrita anteriormente, a temperatura ambiente, con 12,5 g de una disolución acuosa al 24 % en peso de un polímero A, o bien un polímero B (referido al producto sólido polímero), y a continuación se determinó la viscosidad de la dispersión acuosa de polímero obtenida. Como polímero A (ejemplo 1) se empleó un ácido poliacrílico con un peso molecular promedio en peso de 4000 g/mol [Sokalan® CP 10 de BASF AG] y como polímero B (ejemplo 2) un copolímero de ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico en proporción ponderal 42,3/57,7 con un peso molecular promedio en peso de 3000 g/mol [Sokalan® CP 12S de BASF AG]. Los resultados obtenidos se alistan en la tabla 1. Para la determinación de la viscosidad de base se mezclaron de manera homogénea 125 g de la dispersión acuosa de polímero descrita anteriormente con 12,5 g de agua desionizada (valor base).

15 Como comparación se mezclaron de manera homogénea 453 g de una disolución acuosa de un polímero de injerto de acetato de vinilo/polietilenglicol (proporción cuantitativa acetato de vinilo/polietilenglicol: 60/40; contenido en producto sólido 18,7 % en peso, Sokalan® HP 22G) y 214 g de una disolución acuosa de un copolímero de anhídrido de ácido maleico/vinilmetiléter (proporción cuantitativa anhídrido de ácido maleico/vinilmetiléter: 62,8/37,2; contenido en producto sólido 35,3 % en peso, Lupasol® MS) en un matraz de agitación. El contenido en producto sólido de la disolución de polímero obtenida se calculó en un 24 % en peso. De la disolución de polímero obtenida se emplearon igualmente 12,5 g. El resultado obtenido se alista igualmente en la tabla 1 (ejemplo comparativo).

Tabla 1: valores de viscosidad

Ejemplo	Viscosidad [mPas]
Valor base	2320
1	530
2	650
Comparativo	1980

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la reducción de la viscosidad de una dispersión acuosa de polímero de un polímero hidrosoluble, caracterizado porque a la dispersión acuosa de polímero del polímero hidrosoluble se añade al menos

- 5 a) un homopolímero de ácido acrílico con un peso molecular promedio en peso $M_w \leq 20000$ g/mol [polímero A], y/o
- b) un copolímero de ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico con un peso molecular promedio en peso $M_w \leq 20000$ g/mol [polímero B],

en una cantidad de un 0,1 a un 20 % en peso, referido a la dispersión acuosa de polímero.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero A presenta un peso molecular promedio en peso $M_w \geq 1000$ y ≤ 10000 g/mol.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el polímero B presenta un peso molecular promedio en peso $M_w \geq 1000$ y ≤ 10000 g/mol.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero B está constituido por ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico en proporción cuantitativa de 9 : 1 a 1 : 9.

15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la dispersión acuosa de polímero de un polímero hidrosoluble se obtuvo mediante polimerización inducida a través de radicales de al menos un monómero con insaturación etilénica MON en presencia de al menos un polímero hidrosoluble X, y al menos un polímero hidrosoluble Y, siendo seleccionado al menos uno polímero hidrosoluble X a partir de

- 20 (a1) polímeros de injerto de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo sobre polialquilenglicol, o polialquilenglicol substituido por uno o ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino,
- (a2) copolímeros de (met)acrilatos de alquilpolialquilenglicol y ácido (met)acrílico,
- (a3) polialquilenglicoles,
- (a4) polialquilenglicoles substituidos por uno o ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino,

y al menos un polímero hidrosoluble Y es seleccionado a partir de

- 25 (b1) copolímeros hidrolizados de éteres vinilalquílicos y anhídrido de ácido maleico como poliácido libre, o neutralizado al menos parcialmente con hidróxidos de metal alcalino o bases amónicas,
- (b2) almidón, modificado o no modificado,
- (b3) copolímeros sintéticos, obtenibles mediante copolimerización de
- (β1) uno o varios monómeros no iónicos con insaturación monoetilénica,
- 30 (β2) uno o varios monómeros catiónicos con insaturación monoetilénica,
- (β3) opcionalmente uno o varios monómeros aniónicos con insaturación monoetilénica,

siendo la fracción molar de monómeros catiónicos con insaturación monoetilénica (β2) incorporados por polimerización en (b3) más elevada que la fracción de monómeros aniónicos con insaturación monoetilénica (β3) incorporados por polimerización (β3).