

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 314**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/24** (2006.01)

**C08F 220/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09008429 .4**

96 Fecha de presentación: **27.06.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2267038**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **Agentes tensioactivos copolimerizables**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**07.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**07.12.2012**

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**KLAGGE, RONALD;  
HELD, UWE;  
MAUSBERG, THOMAS;  
HÖMBERG, KATHARINA y  
SCHLIWKA, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 392 314 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).

## DESCRIPCION

Agentes tensioactivos copolimerizables

Campo de la invención

5 La invención se sitúa en el sector de polímeros y se refiere al empleo de ésteres de ácido maleico de estructura especial como emulsionantes en la polimerización en emulsión, así como a un procedimiento para la obtención de polímeros mediante polimerización en emulsión, bajo empleo de emulsionantes copolimerizables especiales.

Estado de la técnica

10 En el caso de la polimerización en emulsión se trata de un procedimiento de polimerización especial, en el que se emulsionan en agua monómeros poco hidrosolubles con insaturación olefinica con ayuda de emulsionantes, y los mismos se polimerizan bajo empleo de iniciadores hidrosolubles, como por ejemplo peroxodisulfato potásico o iniciadores redox. En este caso, los componentes esenciales son agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos. Estos garantizan el proceso de polimerización en emulsión bajo la formación de micelas en la disolución acuosa.

15 Los emulsionantes copolimerizables son muy cuestionados en la industria, ya que se incorporan completa o parcialmente en la cadena de polímero creciente, y de este modo reducen la migración de moléculas de emulsionante en el producto de aplicación final. Los emulsionantes copolimerizables adoptan una posición media entre monómeros y emulsionantes convencionales. En este caso, éstos se deben ajustar al sistema de monómeros empleado respecto a su reactividad, y no deben influir negativamente sobre las propiedades del polímero producido. Simultáneamente no deben perder sus propiedades emulsionantes por la presencia de un grupo reactivo. Debido a esta combinación de propiedades especiales, por parte de la industria existe una gran demanda de nuevos emulsionantes copolimerizables.

20 La solicitud de patente alemana sin examinar DE-A-10340081 describe agentes tensioactivos copolimerizables de la fórmula  $\text{HOOC-CH=CH-COO-(BO)}_z(\text{PO})_y(\text{EO})_x\text{R}^1$ , en la que  $\text{R}^1$  representa un resto alquilo o un resto alquifenol con 8 a 24 átomos de carbono, BO representa una unidad óxido de butileno, PO representa una unidad óxido de propileno, y EO representa una unidad óxido de etileno, y los números x, y y z, independientemente entre sí, representan 0 o números de 1 a 50, con la condición de que al menos uno de los números x, y y z sea distinto de 0, pudiéndose presentar los grupos carboxilo en forma neutralizada parcial o completamente, y pudiendo presentar el doble enlace C=C configuración cis o trans.

25 Schoonbrood et al. describen en Macromolecules 1997 (30), 6024-6033 en la tabla 1 (página 6025 parte superior) un agente tensioactivo aniónico "M14" para el empleo como emulsionante en la polimerización en emulsión con la fórmula  $\text{NaO}_4\text{SC}_3\text{H}_6\text{OCOCH=CHCOOC}_{14}\text{H}_{29}$  - que se puede escribir también en la forma  $\text{NaO}_3\text{SO-C}_3\text{H}_6\text{OCOCH=CHCOOC}_{14}\text{H}_{29}$ .

Descripción de la invención

35 La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición procedimientos que fueran apropiados para la polimerización en emulsión por separado, o en mezcla con otros compuestos como emulsionantes copolimerizables.

En el caso de empleo como emulsionantes para la polimerización en emulsión, éstos deberán ocasionar en especial que se efectúe sólo una formación de coagulado reducida. Además, estos emulsionantes copolimerizables en forma de presentación sólida serán vertibles, o bien bombeables.

40 Finalmente, mediante el empleo como emulsionantes, en la polimerización en emulsión serán accesibles látices que presentan propiedades mejoradas respecto a estabilidad electrolítica, resistencia a álcalis y/o viscosidad frente a aquellos látices que se obtienen con emulsionantes no copolimerizables comparables.

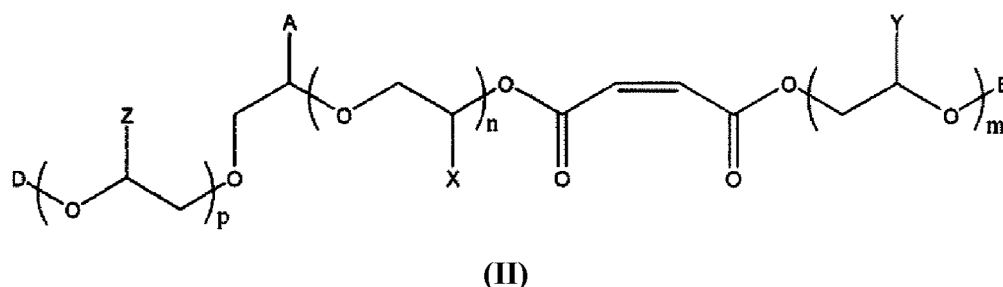
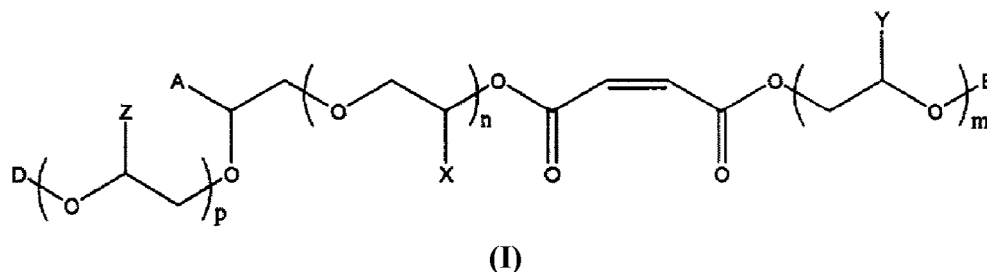
En primer lugar es objeto de la invención el empleo de ésteres de ácido maleico, que son seleccionados a partir de compuestos de las fórmulas generales (I) y (II),

donde significan:

45 \* A un resto alquilo con 3 a 40 átomos de carbono,

\* X, Y y Z, independientemente entre sí, hidrógeno o un resto metilo,

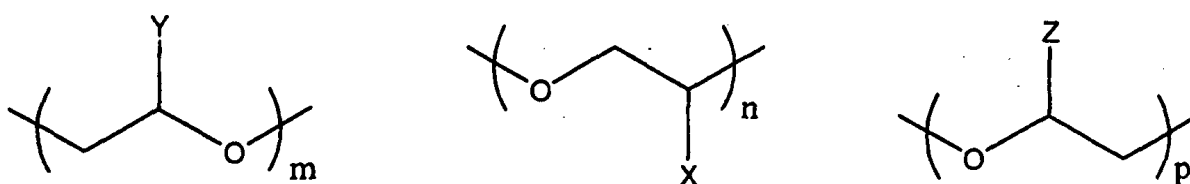
- \* B y D un grupo sulfato o fosfato, y
- \* n y p, independientemente entre sí, un número en el intervalo de 0 a 40,
- \* m un número en el intervalo de 2 a 40,



5 como emulsionantes copolimerizables en la polimerización en emulsión de monómeros con insaturación olefínica. En este caso, en el transcurso de la polimerización en emulsión se pueden emplear los compuestos (I) y (II) por separado o en mezcla entre sí.

Componentes EO y/o PO

10 Los compuestos (I) y (II) contienen elementos estructurales



significando - como ya se ha dicho:

- \* X, Y y Z, independientemente entre sí, hidrógeno o un resto metilo,
- \* n y p, independientemente entre sí, un número en el intervalo de 0 a 40,
- 15 \* m un número en el intervalo de 2 a 40.

20 Obsérvese que la notación de fórmula empleada expresará que los citados elementos estructurales se derivan para el caso de óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO), esto es, en tanto que - lógicamente para el caso en el que los índices m, n y p son distintos a cero - estos componentes resultan mediante síntesis a partir de una adición de EO o PO, o bien etilenglicol o propilenglicol (para n, m, p = 1), o bien poliadición de EO y/o PO, o bien polietilenglicol o polipropilenglicol, o correspondientes copolímeros de EO-PO mixtos (para n, m, p ≥ 2). Obsérvese expresamente además que cada uno de estos elementos estructurales - independientemente entre sí - puede estar constituido tanto exclusivamente por componentes EO, como también exclusivamente por componentes PO, así

como por componentes EO y PO en forma mixta, distribuidos en bloques o estadísticamente. Por lo tanto, la representación de los citados elementos estructurales en forma de fórmula empleada constituye una notación abreviada para las citadas posibilidades, que son evidentes para el especialista competente.

5 De este modo, a modo de ejemplo X significa H y n significa 5, de modo que el correspondiente elemento estructural contiene cinco unidades EO enlazadas entre sí, lo que corresponde a una agrupación  $-(O-CH_2-CH_2)_5-$ ; por el contrario, X significa  $CH_3$  y n significa 5, de modo que el elemento estructural contiene cinco unidades PO enlazadas entre sí, lo que corresponde a una agrupación  $-(O-CH_2-CH(CH_3))_5-$ , pudiéndose realizar la orientación del grupo metilo dentro del elemento estructural para cada componente PO de manera doble, esto es, como  $-(O-CH_2-CH(CH_3))-$  u  $-(O-CH(CH_3)-CH_2)-$ .

10 Las fórmulas (I) y (II) en el ámbito de la presente invención se deben entender de modo que los componentes EO y PO deben estar presentes simultáneamente también dentro de los citados elementos estructurales (lo que presupone lógicamente que los índices significan en cada caso al menos el número 2). La expresión "independientemente entre sí" dentro del término significa que "X, Y y Z, independientemente entre sí" significan hidrógeno o un resto metilo, se refiere no sólo a los diferentes elementos estructurales citados, sino que también es  
15 válida dentro de un mismo elemento estructural.

Sobre los compuestos (I) y (II)

En el caso del resto alquilo A se trata de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 3 a 40, preferentemente 10 a 20, de modo especialmente preferente 12 a 18 átomos de carbono. Son muy especialmente  
20 preferentes los siguientes restos alquilo A: laurilo (C12), miristilo (C14), cetilo (C16), estearilo (C18), oleilo (C18 con insaturación olefínica) e isotridecilo.

En una forma de ejecución, los grados de alcoxlado para n y p se sitúan, respectivamente de modo independiente entre sí, en el intervalo de 0 a 30, en especial 0 a 20, especialmente 0 a 10, particularmente 0 a 20, y de modo especialmente preferente 3 a 10.

En una forma de ejecución, el grado de alcoxlado para m se sitúa en el intervalo de 3 a 30, y en especial de 5 a 20.

25 En una forma de ejecución, los grados de alcoxlado para n y p se sitúan, respectivamente de modo independiente entre sí, en el intervalo de 3 a 10, y el grado de alcoxlado para m se sitúa en el intervalo de 3 a 30, y en especial de 5 a 20.

En el caso de los grupos B y D se trata de un grupo sulfato o fosfato.

30 En una forma de ejecución, en el caso de los grupos B y D se trata de un grupo sulfato o fosfato. En este caso, los grupos sulfato, o bien fosfato, B y/o D en los compuestos (I) a (II), se presentan en forma parcial o completamente neutralizada. La neutralización del grupo sulfato, o bien fosfato, se puede efectuar, a modo de ejemplo, con hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, como hidróxido sódico, potásico, hidróxido de calcio o magnesio, o con aminas, como amoniaco o etanolaminas. La forma salina de los compuestos (I) a (II) se distingue por una buena solubilidad en agua.

35 Los compuestos de la fórmula (I) son accesibles, a modo de ejemplo, epoxidándose alfa-olefinas comerciales por medio de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno, abriéndose a continuación el anillo de epóxido del producto intermedio 1 obtenido por medio de agua o etilenglicol, y alcoxlándose el producto intermedio 2 obtenido en caso deseado (reacción con óxido de etileno y/o propileno). El diol obtenido de este modo se hace reaccionar entonces con anhídrido de ácido maleico, produciéndose un semiéster de ácido maleico. Este semiéster de ácido maleico se  
40 alcoxila, y a continuación se sulfata o fosfata en caso deseado.

Empleo de los compuestos (I) a (II)

Los compuestos (I) y (II) a emplear según la invención se pueden polimerizar fácilmente y por completo junto con otros monómeros con insaturación olefínica distintos de los mismos, fomentando la formación de una emulsión exenta de espuma y homogénea.

45 Los compuestos (I) a (II) a emplear según la invención se pueden polimerizar fácil y completamente junto con otros monómeros con insaturación olefínica diferentes a los mismos, favoreciendo la formación de una emulsión exenta de espuma y homogénea.

Los compuestos (I) a (II) contienen los grupos B y D, que tienen el significado de un grupo sulfato o fosfato. Estos se emplean en el ámbito de la polimerización en emulsión, de modo preferente en forma parcial o completamente  
50 neutralizada ("forma salina" del grupo sulfato, o bien fosfato). Esta es fácilmente accesible neutralizándose en parte

o por completo los compuestos (I) a (II) según métodos habituales, a modo de ejemplo con hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, como hidróxido sódico, potásico, hidróxido de calcio o magnesio, o con aminas, como amoniaco o etanolaminas. La forma salina de los compuestos (I) a (II) se distingue por una buena solubilidad en agua.

Procedimiento para la obtención de polímeros

5 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de polímeros mediante polimerización en emulsión de monómeros con insaturación olefínica, en el que se emplean como emulsionantes copolimerizables los compuestos (I) y (II) citados anteriormente.

10 El procedimiento según la invención bajo empleo de los compuestos (I) y (II), en especial en forma salina, se distingue porque se obtienen polímeros con especial estabilidad al cizallamiento y a electrólitos, así como contenido en coagulado reducido.

En una forma de ejecución de la invención se obtienen látices que se distinguen a su vez adicionalmente por una especial resistencia al agua, así como estabilidad frente a oscilaciones de temperatura, y en los que no se puede verificar una migración de emulsionante en la película.

15 Otra ventaja del procedimiento según la invención consiste además en que está prácticamente exento de espuma y se reduce con seguridad la formación de sustancias orgánicas volátiles. Ya que los emulsionantes (I) y (II) se incorporan en el polímero de modo prácticamente cuantitativo, a su empleo no están vinculados tampoco problemas respecto a la aptitud para degradación biológica. Por lo demás, los ésteres con insaturación olefínica (I) y (II) no muestran prácticamente tendencia a la homopolimerización.

20 Se descubrió que mediante el empleo de compuestos (I) y (II) como emulsionantes en la polimerización en emulsión son accesibles látices que presentan propiedades mejoradas en relación con su estabilidad electrolítica, su resistencia a álcalis o su viscosidad frente a aquellos látices que se obtuvieron con emulsionantes no copolimerizables comparables. También son empleables y muestran igualmente un perfil de propiedades positivo las combinaciones de (I) y (II) con agentes tensioactivos típicos de naturaleza no iónica y aniónica.

25 Los látices según la invención se pueden emplear, a modo de ejemplo, en la industria de revestimientos. Se descubrió que los revestimientos que se obtuvieron con los látices según la invención poseen una protección contra corrosión elevada frente a revestimientos convencionales.

Además se descubrió que especialmente los látices que se obtuvieron bajo empleo de compuestos de la fórmula general (I) y (II) como emulsionantes, presentan una estabilidad a la congelación-descongelación mejorada frente a aquellos látices que se obtuvieron con emulsionantes convencionales.

30 Monómeros

Los ésteres con insaturación olefínica de la fórmula general (I) y (II) a emplear según la invención son apropiados como emulsionantes en la polimerización en emulsión de casi todos los monómeros importantes desde el punto de vista técnico, esencialmente insolubles en agua, pero preferentemente compuestos (met)acrílico, compuestos de estireno y vinílicos.

35 Son ejemplos típicos de estos monómeros compuestos aromáticos vinílicos, por ejemplo estireno, divinilbenceno o viniltolueno, olefinas y diolefinas polimerizables, como propeno, butadieno o isopreno, ésteres de ácido acrílico o metacrílico con alcoholes lineales o ramificados con 1 a 18 átomos de carbono, en especial de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono y - de modo especialmente preferente - de ésteres metílicos, ésteres etílicos y ésteres butílicos, ésteres vinílicos de ácidos con 2 a 12 átomos de carbono, en especial acetato de vinilo, propionato de vinilo, 2-  
40 etilhexanato de vinilo y laurato de vinilo, éteres vinilalquílicos con grupos alquilo que presentan 1 a 8 átomos de carbono, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y similares.

En el ámbito de la presente invención son especialmente preferentes monómeros que son seleccionados a partir del grupo de acrilatos de alquilo, acrilatos de estireno, compuestos VeoVa o mezclas de los mismos, con o sin adición de ácido acrílico o ácido metacrílico.

45 Los monómeros se pueden homopolimerizar en presencia de emulsionantes (I) y (II) copolimerizables a emplear según la invención, o copolimerizar con otros de los citados compuestos de la anterior enumeración. Además se pueden llevar a cabo copolimerizaciones en las que participa hasta un 50 % en peso de otros monómeros distintos de los compuestos (I) y (II) según la invención, parcial o completamente hidrosolubles en sí, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, semiésteres de ácido maleico, o bien ácido fumárico, con 1 a 8 átomos de carbono, ácido acrílico,  
50 ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico y/o ácido itacónico.

En una forma de ejecución, en el procedimiento según la invención se emplean como monómeros combinaciones de estireno/acrilato de butilo, acetato de vinilo/acrilato de butilo o estireno/butadieno.

#### Co-emulsionantes

5 Además, también es posible emplear los compuestos (I) a (II), a aplicar según la invención, en combinación con co-emulsionantes no iónicos y/o aniónicos conocidos. Esto puede conducir a dispersiones con estabilidad elevada, por ejemplo frente a fuerzas de cizallamiento, influencias térmicas y electrólitos. En este caso, los co-emulsionantes se añaden en cantidades de un 0,5 a un 5, preferentemente un 1 a un 3 % en peso, referido a la totalidad de monómeros empleados. En este caso es posible disponer los co-emulsionantes al comienzo de la polimerización  
10 junto con los emulsionantes, o añadir con dosificación los mismos en el transcurso de la polimerización. Otra variante prevé obtener una pre-emulsión bajo empleo o empleo concomitante de co-emulsionantes, y añadir con dosificación los mismos en el transcurso de la polimerización. Para la estabilización adicional de dispersiones obtenidas bajo empleo de acrilatos y/o metacrilatos según la invención, también es posible mezclar las mismas con co-emulsionantes.

15 Los compuestos (I) a (II) a emplear según la invención se pueden emplear también junto con coloides de protección. Son ejemplos típicos de tales coloides de protección homo- y/o copolímeros de acetato de vinilo completa o parcialmente saponificados, por ejemplo acetato de polivinilo parcialmente saponificado o copolímeros de acetato de vinilo y éteres vinílicos completamente saponificados. Los copolímeros preferentes presentan 1 a 4 átomos de carbono en la parte éter del éter polivinílico. Otros coloides de protección se pueden derivar de polisacáridos. De este modo, en especial son apropiados éteres de celulosa, como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa,  
20 carboximetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa o éteres mixtos de celulosa. Además es apropiada poliacrilamida, así como sus copolímeros con ácido acrílico, acrilonitrilo o ésteres acrílicos. También se pueden emplear productos de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído, u otras resinas de formaldehído hidrosolubles, en especial resinas de urea-formaldehído. Finalmente son coloides de protección apropiados caseína, gelatina, goma arábiga, así como almidón natural y derivados de almidón substituidos, como almidón de hidroxietilo.

#### 25 Polimerización en emulsión

En una forma de ejecución, los emulsionantes (I) a (II) se emplean en la polimerización en emulsión en cantidades de un total de un 0,1 a un 25 % en peso - referido a la suma de monómeros -.

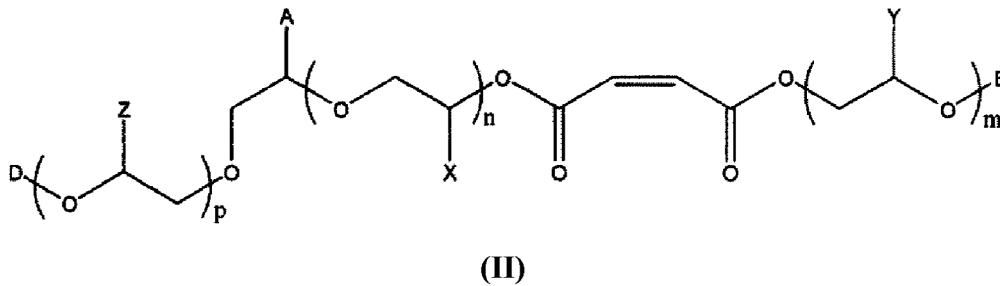
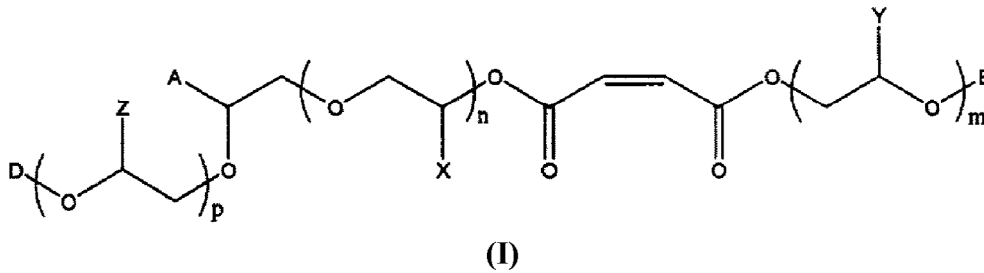
30 Las dispersiones acuosas a obtener bajo empleo de los compuestos (I) a (II) en el primer paso del procedimiento presentan en la práctica un 15 a un 75 % en peso de monómeros polimerizados (residuo anhidro) en agua o una mezcla de agua y disolventes orgánicos hidrosolubles. Es preferente el intervalo de un 20 a un 60 % en peso de residuo anhidro; no obstante, para aplicaciones especiales son obtenibles también dispersiones acuosas con menos de un 15 % en peso de residuo seco. En los procedimientos de polimerización en emulsión se pueden emplear también otras sustancias auxiliares de polimerización habituales, en especial iniciadores, por ejemplo compuestos peroxídicos orgánicos, como persulfato potásico o amónico, o peróxido de hidrógeno; además de compuestos  
35 peroxídicos orgánicos o compuestos azoicos orgánicos, en tanto éstos sean empleables para la polimerización en emulsión. Los iniciadores se emplean en cantidades habituales, es decir, de un 0,05 a un 2 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 0,5 % en peso. Otras sustancias auxiliares apropiadas son sustancias tampón, por ejemplo hidrogenocarbonato sódico, pirofosfato sódico o acetato sódico, que se pueden emplear en cantidades de hasta un 2 % en peso. También se pueden emplear aceleradores, como sulfoxilato de formaldehído. Además se pueden emplear reguladores de peso molecular habituales, aplicados en la polimerización en emulsión, por ejemplo  
40 butenol, o también tiocompuestos orgánicos, como mercaptoetanol, ácido tioglicólico, octilmercaptano o tercdodecilmercaptano. Para la puesta en práctica de procedimientos de polimerización entran en consideración diversos métodos, aplicados en la polimerización en emulsión, por ejemplo una depósito total de todos los reactivos, una alimentación de monómeros o una alimentación de emulsión. En general, a tal efecto se mantiene la temperatura del medio de polimerización en un intervalo de 40 a 100, en especial 50 a 90°C. Como valor de pH se mantiene convenientemente un intervalo entre 3 y 9, pero con los compuestos según la invención es posible también una polimerización en emulsión a valores de pH más reducidos. Las posibles variantes de procedimiento citadas anteriormente para la polimerización en emulsión se llevan a cabo convenientemente en depósitos refrigerables y  
45 calentables, con agitador e instalación de medida de temperatura, por ejemplo en calderas de presión de agitación. Es igualmente posible el empleo de reactores de serpentin tubular, o los denominados reactores en bucle. Una vez concluida la polimerización se enfría la dispersión de polimerización convenientemente, y se elimina la misma del reactor a través de instalaciones de tamizado. Si los productos de reacción se aíslan como productos sólidos, la dispersión de polimerización se precipita o se seca por pulverizado convenientemente. No obstante, es preferente un empleo directo de las dispersiones obtenidas en la polimerización como agente aglutinante para pinturas, colorantes,  
50 masas de papel, y otros agentes de revestimiento. Otras condiciones para procedimientos de polimerización en emulsión bajo empleo de los compuestos (I) a (II) a emplear según la invención se pueden adaptar a los respectivos requisitos o seleccionar libremente por el especialista de modo habitual.

REIVINDICACIONES

1.- Empleo de ésteres de ácido maleico, que son seleccionados a partir de compuestos de las fórmulas generales (I) y (II),

donde significan:

- 5 \*
- \* A un resto alquilo con 3 a 40 átomos de carbono,
- \* X, Y y Z, independientemente entre sí, hidrógeno o un resto metilo,
- \* B y D un grupo sulfato o fosfato, y
- \* n y p, independientemente entre sí, un número en el intervalo de 0 a 40,
- \* m un número en el intervalo de 2 a 40,



como emulsionantes copolimerizables en la polimerización en emulsión de monómeros con insaturación olefínica.

2.- Empleo según la reivindicación 1, presentándose los grupos sulfato, o bien fosfato, en forma parcial o completamente neutralizada.

15 3.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, situándose el grado de alcoxlado n y p en el intervalo de 3 a 10 y el grado de alcoxlado m en el intervalo de 5 a 20.

4.- Procedimiento para la obtención de polímeros mediante polimerización en emulsión de monómeros con insaturación olefínica, en el que se emplea como emulsionantes copolimerizables los ésteres de ácido maleico (I) o (II) según la reivindicación 1 a 3.