

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 272**

51 Int. Cl.:

**B01F 17/00** (2006.01)

**C08F 2/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2010** **E 10191672 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013** **EP 2455156**

54 Título: **Composiciones acuosas de baja viscosidad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.09.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHLIWKA, THOMAS;**  
**KLAGGE, ROLNARD;**  
**HELD, UWE y**  
**MAUSBERG, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 422 272 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**

Composiciones acuosas de baja viscosidad

Campo de la invención

5 La invención se sitúa en el sector de polímeros y se refiere a composiciones acuosas de baja viscosidad, así como a su empleo en la polimerización en emulsión.

Estado de la técnica

10 Etersulfatos de alcoholes grasos, que son agentes tensioactivos aniónicos, en disolución acuosa en concentraciones por encima de aproximadamente un 30 % en peso, muestran el fenómeno de formar gases de gel, lo que está vinculado a un crecimiento considerable de la viscosidad. En este caso se presentan "bloques de gel" regulares, es decir, estos sistemas se presentan como geles sólidos. Esto es indeseable para numerosas aplicaciones, en especial va unido a estas fases de gel que estos etersulfatos de alcoholes grasos acuosos ya no son líquidos, y por lo tanto ya no son fácilmente manejables.

Son conocidos emulsionantes correspondientes por la EP-A-1 318 157, la EP-A-2 239 276 y la EP-A-0 391 392.

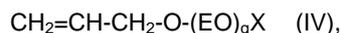
Descripción de la invención

15 La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición composiciones acuosas que contienen una fracción elevada de etersulfatos de alcohol graso, y que son, no obstante, líquidas a 20°C. En este caso, en el ámbito de la presente invención, se entiende por líquido que las composiciones acuosas presentan una viscosidad de 3000 mPas o menor, y en especial 1000 mPas o menor (viscosidad de Brookfield de la composición medida a 20°C y husillo 2 a 20 rpm).

20 En primer lugar son objeto de la invención composiciones acuosas que presentan a 20°C una viscosidad de Brookfield de 3000 mPas o menor (medida a 20°C y husillo 2 a 20 rpm), y los compuestos de la fórmula general (III)



y compuestos de la fórmula general (IV)



25 donde

\* R significa un resto alquilo con 1a 18 átomos de carbono, que puede ser saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado,

\* X significa un grupo sulfato o fosfato, presentándose el grupo sulfato, o bien fosfato X, en forma neutralizada,

30 \* (EO) significa un grupo óxido de etileno,

\* p significa un número en el intervalo de 2 a 100, y

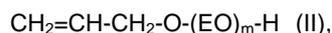
\* q significa un número en el intervalo de 2 a 100,

35 con la condición de que la composición acuosa contenga los compuestos (III) en una cantidad de al menos un 35 % en peso - referido a la composición total -, y con la condición adicional de que la composición acuosa contenga la suma de compuestos (III) y (IV) en una cantidad en el intervalo de un 35 a un 70 por ciento en peso - referido a la composición total -,

obteniéndose estas composiciones al etoxilarse conjuntamente en un primer paso (i) una mezcla de compuestos de la fórmula general (I)



40 y compuestos de la fórmula general (II)



donde

\* R significa un resto alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, que puede ser saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado,

5 \* (EO) significa un grupo óxido de etileno,

\* n significa un número en el intervalo de 0 a 30, y

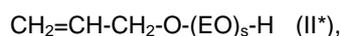
\* m significa un número en el intervalo de 0 a 30,

10 con la condición de que los compuestos (I) en la mezcla de compuestos (I) y (II) se presentan en una fracción de al menos un 60 % en peso - referido a la mezcla total de (I) y (II) -, de modo que el grado de etoxilación medio de los compuestos (I) y (II) aumenta respectivamente en al menos dos unidades de EO por molécula,

obteniéndose un producto intermedio (Z) que constituye una mezcla de compuestos de la fórmula general (I\*)



15 y compuestos de la fórmula general (II\*)



donde

\* R significa un resto alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, que puede ser saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado,

20 \* (EO) significa un grupo óxido de etileno,

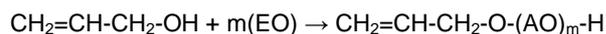
\* r significa un número en el intervalo de 2 a 100, y

\* s significa un número en el intervalo de 2 a 100,

25 y a continuación se transforma el producto intermedio (Z) obtenido en el paso (i), en un segundo paso (ii), mediante sulfatación, o bien fosfatación, y subsiguiente neutralización, en una composición acuosa que contiene los compuestos (III) y (IV).

La neutralización de los grupos sulfato, o bien fosfato, producidos en el paso (ii), se puede efectuar, a modo de ejemplo, con hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos acuosos, como hidróxido de sodio, potasio, calcio o magnesio. También se puede emplear amoníaco acuoso para la neutralización.

30 Los compuestos (I) y (II) se pueden obtener según todos los métodos conocidos por el especialista, típicamente mediante reacción del correspondiente alcohol con óxido de etileno en presencia de un catalizador de etoxilación. Ilústrese esto en el ejemplo de compuestos (II) mediante el siguiente esquema:



35 En relación con el índice m es válido - correspondientemente a la anterior determinación - que en este caso se trata de un valor medio (estadístico); de este modo, para  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{EO})_m-\text{H}$ , la afirmación  $m = 1$  significa que se ha hecho reaccionar 1 mol de alcohol alílico con 1 mol de óxido de etileno,  $m = 2$  significa que se ha hecho reaccionar 1 mol de alcohol alílico con 2 moles de óxido de etileno,  $m = 6$  significa que se ha hecho reaccionar 1 mol de alcohol alílico con 6 mol de óxido de etileno. Por lo tanto, el índice m representa la proporción de reacción molar de alcohol alílico y óxido de etileno empleado, pudiéndose diferenciar los etoxilatos de alcohol alílico, según catalizador empleado, en la distribución de homólogos.

40 Lo efectuado en este caso para los compuestos (II) es válido análogamente también para los compuestos (I).

Otro objeto de la presente invención es el empleo de las composiciones citadas anteriormente como emulsionantes en la polimerización en emulsión de monómeros con insaturación olefínica. En este caso, en principio se pueden emplear todos los monómeros importantes desde el punto de vista técnico, esencialmente insolubles en agua, pero preferentemente compuestos (met)acrílicos, de estireno y vinílicos.

- 5 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, hexanato de vinil-2-etilo y laurato de vinilo, éteres de vinilalquilo con grupos alquilo que presentan 1 a 8 átomos de carbono, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y similares.

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, son especialmente preferentes en el ámbito de la presente invención.

- 15 Los monómeros se pueden homopolimerizar en presencia de las composiciones según la invención, o copolimerizar con compuestos de la anterior enumeración diferentes a los citados.

- Además, en el transcurso de la polimerización en emulsión también es posible emplear los compuestos (III) y (IV) según la invención en combinación con co-emulsionantes no iónicos y/o catiónicos 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 emplean 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 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 la misma con dosificación en el transcurso de la polimerización. Para la estabilización adicional de las dispersiones obtenidas bajo empleo de acrilatos y/o metacrilatos según la invención, también es posible mezclar éstas con co-emulsionantes.

Los látices accesibles mediante empleo de las composiciones según la invención mediante polimerización en emulsión se pueden emplear, a modo de ejemplo, en la industria de revestimiento.

Compuestos empleados

- 30 Disponil LS 10: producto de adición de 10 moles de óxido de etileno en 1 mol de un alcohol C12/12 (firma Cognis)

Breox AA E 450: producto de adición de 10 moles de óxido de etileno en 1 mol de alcohol alílico (firma Cognis)

### Ejemplo 1: obtención de emulsionante

Paso (i) = etoxilación

- 35 Se mezclaron 649 g (1,0236 moles) de Disponil LS 10 y 661 g (1,46888 moles) de Breox AA E 450 con 2190 g (49,77 moles) de óxido de etileno (EO). La mezcla se mantuvo en un autoclave en presencia de 1,75 g de KOH (s) (catalizador) durante 3 horas a una temperatura de 120-125°C. El producto de etoxilación obtenido (producto intermedio Z) se empleó en el paso descrito a continuación (ii).

Paso (ii) = sulfatación

- 40 Se esterificaron 608,4 g/h (0,4880 mol/h) de producto de etoxilación obtenido en el paso (i) (producto intermedio Z) con 163,6 g/h (1,3293 mol/h) de óleum en un proceso de sulfatación continuo a escala de laboratorio. La citada corriente cuantitativa de sustancia corresponde a una proporción de reacción de 1 mol de etoxilato alcohólico respecto a 1,15 moles de óleum. Para generar una corriente de SO<sub>3</sub> suficiente se ajustó una corriente de nitrógeno (N<sub>2</sub>) de 720 l/h. La temperatura del reactor durante la sulfatación ascendía a 70°C, las materias primas se calentaron previamente a 60°C. El éster ácido obtenido se introdujo con agitación en una disolución alcalina. Como disolución alcalina se empleó una mezcla de 55 g de NaOH (al 50 %) y 301,2 g de agua. En suma se introdujo con agitación una cantidad total de 972,6 g de éster ácido en la disolución alcalina. A partir de esto se calculó una fracción másica de éster neutralizado (jabón) de un 75,3 % en peso (la fracción másica se refiere la parte de éster ácido R-SO<sub>3</sub>H que se neutralizó por medio de disolución básica para dar R-SO<sub>3</sub>Na). Esto indica el residuo anhidro total, y es un valor calculado que coincide convenientemente con el valor determinado por vía analítica "residuo anhidro 4h/105°C"
- 50 (véase tabla). El cálculo se efectuó de la siguiente manera: NaOH: 55 g/éster ácido: 972,6 g/H<sub>2</sub>O =: 301,2 g/suma

(masa total) = 1328,8 g de masa de jabón = 972,6 + (55\*0,5) g = 1000,1 g, fracción másica de jabón en % en peso = masa de jabón/masa total = 1000,1 g \* 100/1328,8 g).

A continuación se efectuó una filtración. Los datos característicos del agente tensioactivo aniónico obtenido se pueden extraer de la siguiente tabla.

Titulación Epton	4,2 %
Residuo anhidro en el horno 4 horas a 105°C	75,8 % en peso
Sulfato sódico (método de ditizona)	0,12 % en peso
pH 10 %	7,0 - 9,5
Índice de yodo según Kaufmann	6,52
Fracciones no sulfatadas	9,0 % en peso
Viscosidad (Brookfield 24°C)	690 mPas

5

El agente tensioactivo aniónico obtenido en el ejemplo 1 se empleó en los ejemplos de aplicación descritos a continuación (ejemplos 2 y 3).

### Ejemplos de aplicación

Los siguientes ejemplos presentan el empleo de emulsionante según el ejemplo 1 en la polimerización en emulsión. En este caso se emplearon diversos sistemas monómeros, esto es:

10

- \* acrilato de estireno (S-Ac)
- \* acetato de vinilo-acrilato de butilo (Vac-BA)
- \* VeoVa9/10-acrilato (VeoVa-Ac)

### Ejemplo 2

15 Se disolvieron 2,5 g de peroxodisulfato potásico en 97,5 g de agua. Esta disolución se empleó como disolución de reactor. Se mezclaron los monómeros, 235 g de estireno, 235 g de acrilato de butilo y 7,5 g de ácido metacrílico, y a continuación se introdujeron con agitación en una disolución de 22,3 g de emulsionante obtenido según el ejemplo 1 (contenido en agente tensioactivo aniónico 56 %), 277,7 g de agua, 7,5 g de acrilamida y 15,0 g de metilolacrilamida. Esta disolución se denominó preemulsión. Además se pesó una disolución de 2,5 g de bisulfito sódico y 97,5 g de agua, ésta se denominó disolución de iniciador.

20

#### Puesta en práctica

El reactor estaba ensamblado de modo que el agitador no rayaba la pared de vidrio. La disolución de reactor se dispuso en un vaso de precipitados y se trasladó al reactor. A continuación se añadieron 150 ml de preemulsión, y la instalación total se barrió con nitrógeno durante 15 minutos. La corriente de nitrógeno se mantuvo durante el tiempo total de ensayo. El termostato se llevó a una temperatura de 63°C. A 60°C se gotearon 5 ml de disolución de iniciador en el reactor, para iniciar la reacción. Cuando la temperatura había ascendido a 63°C se comenzó con la dosificación continua. El tiempo de dosificación ascendía a 150 minutos. Una vez concluida la dosificación se polimerizó adicionalmente durante 60 minutos más a una temperatura elevada en 3°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el contenido a < 30°C y se ajustó con 3,7 g de amoníaco (w = 0,125) a un valor de pH en el intervalo de 8,0 - 9,0. La dispersión se filtró a través de una bolsa filtrante graduada en un frasco de tapa roscada de 1000 ml. Se lavó el filtro minuciosamente con agua destilada, y tras 24 horas de secado a 50°C se determinó la masa de coagulado libre. La dispersión de polímero obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 49,5 %. La fracción de coagulado ascendía a un 0,31 %. El tamaño de partícula ascendía a 194 nm, la viscosidad se situaba en 690 mPas.

25

30

### Ejemplo 3

35

5 Se disolvieron 1,17 g de peroxodisulfato potásico en 150 g de agua. Esta disolución se empleó como disolución de reactor. Se mezclaron los monómeros, 370,9 g de acetato de vinilo, 157,4 g de acrilato de butilo y 5,3 g de ácido acrílico, y a continuación se introdujeron con agitación en una disolución de 19 g de emulsionante obtenido según el ejemplo 1 (contenido en agente tensioactivo aniónico 56 %), 296,1 g de agua y 0,5 g de bórax. Esta disolución se denominó preemulsión.

#### Puesta en práctica

10 El reactor estaba ensamblado de modo que el agitador no rayaba la pared de vidrio. La disolución de reactor se dispuso en un vaso de precipitados y se trasladó al reactor. A continuación se añadieron 90 ml de preemulsión. A continuación se barrió la instalación total con nitrógeno durante 15 minutos. La corriente de nitrógeno se mantuvo durante el tiempo total de ensayo. El termostato se llevó a una temperatura de 73°C. A 70°C se comenzó con la dosificación continua. El tiempo de dosificación ascendía a 200 minutos, y la temperatura se mantuvo en el intervalo de 70-75°C. Una vez concluida la dosificación se polimerizó adicionalmente durante 30 minutos más a 75°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el contenido a < 40°C, y se ajustó a un valor de pH en el intervalo de 7,0 - 8,0 con 12 g de amoníaco (w = 0,125). La dispersión de polímero obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 53,8 %.

15 La fracción de coagulado ascendía a un 1,65 %. El tamaño de partícula ascendía a 241 nm, la viscosidad se situaba en 250 mPas.

#### Ejemplo 4

20 Se disolvieron 0,47 g de peroxodisulfato potásico, 8,43 g de emulsionante obtenido según el ejemplo 1 (contenido en agente tensioactivo aniónico 56 %) en 253,69 g de agua. Esta disolución se empleó como disolución de reactor. Se mezclaron los monómeros, 142 g de VeoVa10, 71 g de VeoVa9, 151,5 g de metacrilato, 94,7 g de acrilato de butilo y 14,2 g de ácido acrílico, y a continuación se introdujeron con agitación en una disolución de 8,43 g de emulsionante obtenido según el ejemplo 1 (contenido en agente tensioactivo aniónico 56 %), 253,7 g de agua y 1,8 g de peroxodisulfato potásico. Esta disolución se denominó preemulsión.

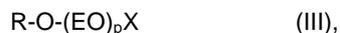
#### Puesta en práctica

25 La muestra del reactor se dispuso en un vaso de precipitados de 250 ml y se trasladó al reactor. Se añadieron 20 ml de preemulsión al reactor. A continuación se barrió la instalación total con nitrógeno durante 15 minutos. La corriente de nitrógeno se mantuvo durante el tiempo total de ensayo. El termostato se calentó a una temperatura de 85°C sin circulación. La muestra del reactor se envasó, se dispuso la preemulsión (en primer lugar agua, después monómero), a continuación se bombeó en circuito, y después de cinco minutos se extrajeron 20 ml. El reactor se calentó a 80°C y los 20 ml extraídos se alimentaron a 80°C de temperatura de reactor. La temperatura de reacción aumentó a un máximo de aproximadamente 84°C después de cinco minutos. Ahora se comenzó con la dosificación continua, que se extendió a 180 minutos. A continuación se efectuó una polimerización adicional de 60 minutos. Una vez concluida la reacción se enfrió el contenido a < 40°C, y se ajustó a un valor de pH en el intervalo de 7,0 - 9,0 con 10 g de amoníaco (w = 0,125). La dispersión de polímero obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 48 %.

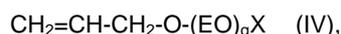
35 La fracción de coagulado ascendía a un 0,5 %. El tamaño de partícula ascendía a 168 nm, la viscosidad se situaba en 1950 mPas.

## REIVINDICACIONES

1.- Composiciones acuosas que presentan a 20°C una viscosidad de Brookfield de 3000 mPas o menor (medida a 20°C y husillo 2 a 20 rpm), y los compuestos de la fórmula general (III)



5 y compuestos de la fórmula general (IV)



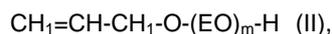
donde

- \* R significa un resto alquilo con 1a 18 átomos de carbono, que puede ser saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado,
  - 10 \* X significa un grupo sulfato o fosfato, presentándose el grupo sulfato, o bien fosfato X, en forma neutralizada,
  - \* (EO) significa un grupo óxido de etileno,
  - \* p significa un número en el intervalo de 2 a 100, y
  - \* q significa un número en el intervalo de 2 a 100,
- 15 con la condición de que la composición acuosa contenga los compuestos (III) en una cantidad de al menos un 35 % en peso - referido a la composición total -, y con la condición adicional de que la composición acuosa contenga la suma de compuestos (III) y (IV) en una cantidad en el intervalo de un 35 a un 70 por ciento en peso - referido a la composición total -,

20 obteniéndose estas composiciones al etoxilarse conjuntamente en un primer paso (i) una mezcla de compuestos de la fórmula general (I)



y compuestos de la fórmula general (II)



donde

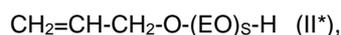
- 25 \* R significa un resto alquilo con 1a 18 átomos de carbono, que puede ser saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado,
- \* (EO) significa un grupo óxido de etileno,
- \* n significa un número en el intervalo de 0 a 30, y
- \* m significa un número en el intervalo de 0 a 30,

30 con la condición de que los compuestos (I) en la mezcla de compuestos (I) y (II) se presentan en una fracción de al menos un 60 % en peso - referido a la mezcla total de (I) y (II) -, de modo que el grado de etoxilación medio de los compuestos (I) y (II) aumenta respectivamente en al menos dos unidades de EO por molécula,

obteniéndose un producto intermedio (Z) que constituye una mezcla de compuestos de la fórmula general (I\*)



35 y compuestos de la fórmula general (II\*)



donde

\* R significa un resto alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, que puede ser saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado,

\* (EO) significa un grupo óxido de etileno,

5 \* r significa un número en el intervalo de 2 a 100, y

\* s significa un número en el intervalo de 2 a 100,

y a continuación se transforma el producto intermedio (Z) obtenido en el paso (i), en un segundo paso (ii), mediante sulfatación, o bien fosfatación, y subsiguiente neutralización, en una composición acuosa que contiene los compuestos (III) y (IV).

10 2.- Empleo de composiciones según la reivindicación 1 como emulsionantes en la polimerización en emulsión de monómeros con insaturación olefínica.