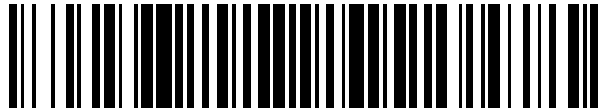


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 240**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2009 E 09779402 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2297224**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de di(met)acrilatos de polialquilenglicol**

30 Prioridad:

**07.07.2008 DE 102008040214**

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

**13.03.2014**

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)  
Kirschenallee  
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**SCHÜTZ, THORBEN;  
KNEBEL, JOACHIM y  
GOMEZ, ANDREU MARIO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 448 240 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 preparación de di(met)acrilatos de polialquilenglicol

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de di(met)acrilatos de polialquilenglicol.

Di(met)acrilatos de polialquilenglicol se emplean muchas veces como comonomeros. De manera correspondiente, se conocen múltiples métodos para obtener estos compuestos.

10 Por ejemplo, estos compuestos se pueden obtener mediante reacción de polialquilenglicoles con (met)acrilato de metilo. Para mejorar el rendimiento y la selectividad de la reacción pueden emplearse diferentes catalizadores.

15 Por ejemplo, la memoria de publicación DE 28 05 702 describe la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados. Para la catálisis de las reacciones descritas pueden emplearse, en particular, compuestos que contienen zirconio y/o calcio. A los catalizadores particularmente adecuados pertenecen, en particular acetilacetato de zirconio. La preparación de dimetacrilato de 1,3-butanodiol se describe explícitamente. Las reacciones conducen a elevados rendimientos de aprox. 97%, referido al alcohol empleado. Sin embargo, es desventajoso que el catalizador sea relativamente caro y sólo se pueda separar con gran dificultad de la mezcla de reacción.

20 Un procedimiento para la separación de este catalizador se expone ciertamente en el documento DE 199 40 622, pero el procedimiento es relativamente caro de llevar a cabo.

25 Además de ello, pueden emplearse ácidos o bases con el fin de catalizar la transesterificación. Reacciones de este tipo se exponen, por ejemplo, en los documentos CN 1355161, DE 34 23 443 o EP-A-0 534 666. En el caso del empleo de estos catalizadores se ha de contar, no obstante, con reacciones secundarias tales como, por ejemplo, la adición de Michael, la cual reduce tanto la pureza del dimetacrilato deseado como también el rendimiento.

30 Además, el di(met)acrilato de polialquilenglicol puede obtenerse mediante reacción de polialquilenglicol con anhídrido del ácido (met)acrílico. Estas reacciones se exponen, por ejemplo, en los documentos US 5.563.183 y EP 670 341. Conforme a la memoria de patente US 5.563.183, para esta reacción debe emplearse un catalizador, teniendo lugar esta reacción en un disolvente. Según las enseñanzas del documento EP 670 341, el uso de un catalizador está ligado a ventajas. En los ejemplos de estos documentos de patente se recoge la reacción utilizando un catalizador a una temperatura de aprox. 25 a 55°C.

35 El uso de catalizadores o disolventes con el fin de mantener bajas las temperaturas de reacción está, sin embargo, ligado a inconvenientes. Así, los catalizadores deben separarse varias veces después de la reacción con el fin de obtener un producto que satisfaga las pretensiones exigidas. La separación de estos componentes de la mezcla de reacción está ligada, además, a gastos. Además de ello, en el caso de utilizar disolventes es necesario un elevado volumen de reacción que conduzca a una demanda de inversión incrementada en el caso de una instalación para la preparación de di(met)acrilatos de polialquilenglicol.

40 Teniendo en cuenta el estado conocido de la técnica, era entonces misión de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la preparación de di(met)acrilatos de polialquilenglicol en el que el producto pueda obtenerse de manera muy económica. Además de ello el di(met)acrilato de polialquilenglicol obtenido debería contener sólo pequeñas cantidades de productos secundarios y restos de catalizador.

45 Otra misión de la invención consistía en crear un procedimiento en el que se pudiera obtener de manera muy selectiva di(met)acrilato de polialquilenglicol. En este caso, las composiciones obtenibles conforme al presente procedimiento deberían poder ser hechas reaccionar sin problema en otras etapas del procedimiento, sin que fuese necesaria una purificación compleja.

50 Además de ello, era misión de la presente invención poner a disposición procedimientos para la preparación de di(met)acrilato de polialquilenglicol que puedan llevarse a cabo de manera sencilla y económica. En este caso, el producto debería ser obtenido en rendimientos lo más elevados posibles y, considerado en conjunto, bajo escaso consumo de energía.

Estas, así como otras misiones no explícitamente mencionadas, pero que se pueden derivar o deducir sin más de

los contextos discutidos en la parte de introducción de esta memoria, se resuelven mediante procedimientos con todas las características de la reivindicación 1. Variaciones convenientes de los procedimientos de acuerdo con la invención se protegen en las reivindicaciones dependientes referidas a la reivindicación 1.

5 Objeto de la presente invención es, de manera correspondiente, un procedimiento para la preparación de di(met)acrilato de polialquilenglicol mediante reacción de polialquilenglicol con anhídrido del ácido (met)acrílico, el cual se caracteriza por que la mezcla de reacción contiene a lo sumo 0,5% en peso de compuestos de metal y/o aminas, la reacción se lleva a cabo en presencia de inhibidores de la polimerización y la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de 70°C a 120°C.

10 Con ello se consigue, de una manera no previsible, poner a disposición un procedimiento para la preparación de di(met)acrilato de polialquilenglicol, en el que el producto se obtenga de una manera muy económica. De manera sorprendente, el producto obtenido contiene sólo muy pequeñas cantidades de productos secundarios, no estando contenidos, por lo general, restos de catalizador en la mezcla de productos. De manera correspondiente, se puede hacer reaccionar sin problemas, en otra etapa del procedimiento, una composición que se puede obtener conforme al presente procedimiento, sin que sea necesaria una purificación compleja.

15 Además de ello, el procedimiento de acuerdo con la invención posibilita una preparación particularmente selectiva de di(met)acrilatos de polialquilenglicol.

20 Además, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de forma sencilla y económica, pudiendo obtenerse el producto en altos rendimientos y, considerado en conjunto, bajo escaso consumo de energía.

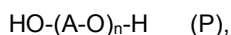
25 De acuerdo con la invención se preparan di(met)acrilatos de polialquilenglicol, en donde la expresión (met)acrilato representa metacrilato, acrilato y mezclas a base de metacrilatos y acrilatos. Di(met)acrilatos de polialquilenglicol son en sí ampliamente conocidos, derivándose estos compuestos de polialquilenglicoles que presentan dos grupos hidroxil reactivos.

30 Para la preparación de di(met)acrilato de polialquilenglicol se emplea de acuerdo con la invención al menos un polialquilenglicol con dos grupos hidroxil reactivos. La media ponderal del peso molecular del polialquilenglicol se encuentra preferiblemente en el intervalo de 500 a 20.000 g/mol, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1000 a 10.000 g/mol.

35 A los polialquilenglicoles preferidos pertenecen, en particular, compuestos de poli-alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-glicol. Por compuestos de poli-alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-glicol, que se designan también de manera distinta como poli-óxidos de alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o compuestos de poli(oxi-alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), se entienden poliéteres oligómeros o bien macromoleculares con varias, por norma general al menos 3, frecuentemente al menos 5 y, en particular, al menos 10 y, por norma general, no más de 500, a menudo no más de 400, p. ej. de 10 a 300 y, en particular, de 10 a 200 unidades repetitivas que se derivan de alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-glicoles. Estos compuestos pueden ser lineales o ramificados y, por norma general, presentan por término medio al menos dos grupos OH libres en la molécula.

40 Se prefieren compuestos de poli-alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-glicol lineales con aproximadamente dos grupos OH libres por cada molécula (es decir, aproximadamente 1,9 a 2,1 grupos OH libres por término medio). Compuestos de este tipo se pueden describir por la fórmula general P:

45



50 en donde n indica el número de unidades repetitivas y, por norma general, representa un número en el intervalo de 3 a 500, en particular en el intervalo de 5 a 400, de manera particularmente preferida en el intervalo de 10 a 300 y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 10 a 200, y A representa alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> tal como 1,2-etanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,2-butanodiilo o 1,4-butanodiilo.

55 En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para la preparación de ésteres del ácido di(met)acrílico de poli(alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-glicol), en donde al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso, en particular al menos el 90% en peso, y especialmente todas las unidades repetitivas en el compuesto de poli-alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-glicol P se derivan de etilenglicol o bien de óxido de etileno. De manera correspondiente, preferiblemente al menos el 50% en peso, en particular al menos el 70% en peso, de manera muy especialmente

preferida al menos el 90% en peso y especialmente todas las unidades A-O en la fórmula P representan CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O. Conforme a otra ejecución preferida de la presente invención, al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso, en particular al menos el 90% en peso y especialmente todas las unidades repetitivas en el compuesto de poli-alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-glicol P se pueden derivar de propilenglicol o bien óxido de propileno.

5 Conforme a la presente invención, el polialquilenglicol se hace reaccionar con anhídrido del ácido (met)acrílico. De manera particularmente preferida se emplea anhídrido del ácido metacrílico que tiene el número CAS 760-93-0.

10 La relación molar de anhídrido del ácido (met)acrílico a polietilenglicol puede encontrarse preferiblemente en el intervalo de 4:1 a 2:1, de manera particularmente preferida de 3:1 a 2,1:1. Referido a la proporción de grupos hidroxilo a reaccionar, resulta una relación molar de 2:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 1,5:1 a 1,05:1 de anhídrido del ácido (met)acrílico a grupo OH del polialquilenglicol.

15 La reacción puede tener lugar a sobrepresión o depresión. Conforme a una variación particularmente conveniente de la presente invención, la transesterificación puede llevarse a cabo a una presión en el intervalo de 200 a 2000 mbar, de manera particularmente preferida en el intervalo de 500 a 1300 mbar.

20 Conforme a una forma de realización preferida de la presente invención, la reacción tiene lugar preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 70°C a 120°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 80°C a 100°C.

25 De acuerdo con la invención, la porción de compuestos metálicos o aminas está limitada a 0,5% en peso, de manera particularmente preferida a 0,05% en peso, referido a la mezcla de reacción. Conforme a un aspecto particular, en la mezcla de reacción no está contenido compuesto metálico o amina alguno. Estos datos se refieren a las porciones solubles. Compuestos metálicos y/o aminas catalizan habitualmente las reacciones de anhídrido del ácido (met)acrílico con grupos hidroxilo de polialquilenglicoles. De manera correspondiente, catalizadores de este tipo no son necesarios para el presente procedimiento. Compuestos metálicos y aminas son conocidos en el mundo científico y se exponen, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopedie of Industrial Chemistry (6ª edición), editorial Wiley-VCH, Weinheim 2003, o Römpp Chemielexikon, 2ª edición en CD-ROM. A los compuestos de metales pertenecen, en particular, sales tales como, p. ej., haluros, hidróxidos u óxidos de metales alcalinos tales como LiOH, KOH o compuestos de zirconio. A las aminas pertenecen, por ejemplo, amoníaco, trietilamina, tributilamina y similares.

35 De acuerdo con la invención, en la reacción se emplean inhibidores de la polimerización. Estos compuestos tales como, por ejemplo, hidroquinonas, hidroquinona-éteres, tales como hidroquina-monometiléter o di-terc-butilpirocatequina, fenotiazina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-óxido, azul metileno o fenoles estéricamente impedidos, por ejemplo 2,4-dimetil-6-terc.-butilfenol, son ampliamente conocidos en el mundo científico. Estos compuestos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas y se pueden adquirir en general en el comercio. Para detalles adicionales se remite a la bibliografía científica habitual, en particular a Römpp-Lexikon Chemie; compilador: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, Nueva York, 10ª edición (1996); Clave "Antioxidantes" y a las citas bibliográficas citadas en este punto.

45 Preferiblemente, en calidad de inhibidor de la polimerización se emplean fenoles. Ventajas particularmente sorprendentes pueden alcanzarse en el caso de utilizar mezclas que contengan hidroquinona-monometil-éter y/o 2,4-dimetil-6-terc.-butilfenol. De manera particularmente preferida la relación molar de hidroquinona-monometil-éter a 2,4-dimetil-6-terc.-butilfenol se encuentra en este caso en el intervalo de 2:1 a 1:2. Referido al peso de la mezcla de reacción total, la proporción de los inhibidores, individualmente o en forma de mezcla, puede ascender en general a 0,01-0,5% (p/p).

50 Estos inhibidores de la polimerización pueden añadirse a la mezcla de reacción antes o al comienzo de la reacción. Además de ello, también pueden añadirse a ello durante la reacción partes de los inhibidores de la polimerización adjuntos.

55 La reacción puede realizarse preferiblemente en presencia de oxígeno, en particular oxígeno del aire.

La reacción puede llevarse a cabo tanto de forma continua como también por tandas. El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en masa, es decir, sin el uso de otro disolvente. En caso deseado, también puede emplearse un disolvente inerte. A ellos pertenecen, entre otros, bencina, benceno, tolueno, n-hexano,

5 ciclohexano y metilisobutil-cetona (MIBK – siglas en alemán), metil-etil-cetona (MEK– siglas en alemán). Pueden alcanzarse ventajas particulares, en particular en relación con la purificación de los productos así como de la pureza de los productos, caso de que la mezcla de reacción empleada comprenda al menos 90% en peso de polialquilenglicol y anhídrido del ácido (met)acrílico, de manera particularmente preferida al menos 95% en peso de polialquilenglicol y anhídrido del ácido (met)acrílico. Por lo tanto, conforme a esta forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean sólo pequeñas cantidades, de manera particularmente preferida no se emplean disolventes.

10 En el caso de una variante particularmente conveniente de la transesterificación de acuerdo con la invención, todos los componentes tales como, por ejemplo, el polialquilenglicol, el anhídrido del ácido (met)acrílico así como el inhibidor de la polimerización se mezclan, tras lo cual esta mezcla de reacción se calienta en presencia de oxígeno del aire hasta al menos 60°C, preferiblemente hasta aproximadamente 80 a 100°C. Los tiempos de reacción dependen, entre otros, de los parámetros elegidos tales como, por ejemplo, presión y temperatura. Sin embargo, por lo general, se encuentran en el intervalo de 1 a 24 horas, preferiblemente de 2 a 20 horas y, de manera muy particularmente preferida, de 4 a 8 horas. En el caso de procedimientos continuos, los tiempos de permanencia se encuentran, por lo general, en el intervalo de 0,5 a 24 horas, preferiblemente de 1 a 12 horas y, de manera muy particularmente preferida, de 4 a 8 horas. Otras indicaciones en relación con los tiempos de reacción las puede deducir el experto en la materia del ejemplo que se adjunta.

20 Preferiblemente, la reacción puede tener lugar bajo agitación, pudiendo encontrarse la velocidad de agitación de manera particularmente preferida en el intervalo de 50 a 2000 rpm, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 100 a 500 rpm.

25 El valor del pH puede encontrarse dentro de un amplio intervalo. No obstante, en el caso de la reacción se forma ácido (met)acrílico, que, en virtud del escaso contenido en compuestos metálicos, conduce a una disminución del valor del pH. Convenientemente, la reacción puede llevarse a cabo a un valor del pH en el intervalo de 0 a 8, preferiblemente de 2 a 7, midiéndose este valor con ayuda de una muestra de la mezcla de reacción mezclada con un exceso de 10 veces con agua.

30 Una instalación adecuada para llevar a cabo la presente transesterificación puede comprender, por ejemplo, un reactor con caldera con agitador con mecanismo agitador y calefacción de vapor. Instalaciones de este tipo son en sí conocidas y se describen, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (6ª edición), editorial Wiley-VCH, Weinheim 2003, tomo 10, página 647. La magnitud de la instalación depende de la cantidad a preparar de di(met)acrilato de polialquilenglicol, pudiendo llevarse a cabo el presente procedimiento tanto a escala de laboratorio como también a gran escala. Conforme a un aspecto particular, el reactor con caldera con agitador puede presentar de manera correspondiente un volumen de la caldera en el intervalo de 1 m<sup>3</sup> a 30 m<sup>3</sup>, preferiblemente de 3 m<sup>3</sup> a 20 m<sup>3</sup>. El mecanismo agitador de la caldera con reactor puede ejecutarse, en particular, en forma de un agitador de ancla, impulsor, agitador de paletas o agitador Inter-MIG.

40 El ácido (met)acrílico o una sal de este ácido contenido en la mezcla de reacción puede permanecer mucho en la mezcla de reacción obtenida, sin que esto presentara una influencia desventajosa para los polímeros a obtener a partir de ella. En función de la finalidad de empleo de los polímeros, el ácido (met)acrílico obtenido también puede separarse de la mezcla de reacción mediante procedimientos de extracción.

45 Después de finalizada la reacción, se retira varias veces el anhídrido de ácido (met)acrílico en exceso de la mezcla de reacción. Para ello puede emplearse, por ejemplo, agua, ajustándose preferiblemente el valor del pH de manera que se desprotonice el ácido (met)acrílico contenido en la mezcla de reacción.

50 Conforme a una modificación preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la relación ponderal de mezcla de reacción a elaborar y agua se encuentra en el intervalo de 5:1 a 1:5, de manera particularmente preferida de 2:1 a 1:2. Ventajosamente, el valor del pH de la fase acuosa puede ajustarse a un valor mayor que o igual a 4,5, encontrándose el valor del pH de la fase acuosa preferiblemente en el intervalo de 5 a 8, de manera particularmente preferida en el intervalo de 5,5 a 7.

55 En este caso, primeramente se puede añadir agua. Después de la adición del agua puede ajustarse a continuación el valor del pH de la fase acuosa a los valores precedentemente mencionados.

La adición del agua puede tener lugar a la temperatura de la reacción o después de un enfriamiento de la mezcla

de reacción. Con ello, pueden obtenerse ventajas sorprendentes en relación con la pureza del producto, debido a que el agua es añadida a una temperatura en el intervalo de 20 a 70°C, preferiblemente 40 a 60°C. El ajuste del valor del pH puede tener lugar preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 10 a 60°C, de manera particularmente preferida de 20 a 50°C.

5 Mediante estas medidas se consigue, sorprendentemente, obtener una mezcla de partida fácilmente manipulable para la preparación de polímeros. La disolución acuosa, así obtenida, no presenta riesgo de explosión alguno, de modo que puede ser transportada de manera particularmente sencilla.

10 Las composiciones acuosas que se pueden obtener conforme al presente procedimiento pueden emplearse repetidamente sin separación del ácido (met)acrílico liberado. Además, el ácido (met)acrílico liberado puede separarse de la composición. El di(met)acrilato de polialquilenglicol obtenido en cada caso satisface ya de múltiples formas los elevados requisitos previamente expuestos, de modo que ya no es necesaria repetidamente una purificación ulterior. Para el aumento adicional de la calidad, la mezcla obtenida puede ser purificada mediante procedimientos conocidos.

15 Conforme a una ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla de productos obtenida puede ser purificada mediante procedimientos de filtración. Estos procedimientos son conocidos del estado de la técnica (W. Gösele, Chr. Alt en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (6ª edición), editorial Wiley-VCH, Weinheim 2003, tomo 13, páginas 731 y 746), pudiendo emplearse coadyuvantes de filtración habituales tales como, por ejemplo, tierra de batán y silicatos de aluminio (perlita). Por ejemplo, entre otros, pueden utilizarse filtros accionables de forma continua para una filtración por anegación.

20 A las aplicaciones que no requieren separación alguna del ácido (met)acrílico liberado, pertenecen, en particular, polímeros expandibles que, entre otros, pueden ser empleados para la estanqueidad de conducciones o de obras, o para la formación de capas del suelo impermeables al agua. Estas aplicaciones se exponen, entre otros, en los documentos EP 0 376 094, JP 02-206657, JP 2003193032 A y EP 0 470 008 A1.

25 Una composición acuosa obtenida de acuerdo con la invención puede emplearse en una polimerización acuosa, obteniéndose masas de estanqueidad con una capacidad de expansión sorprendentemente elevada. Una capacidad de expansión mejorada la muestran, sorprendentemente, polímeros que se pueden obtener mediante polimerización de una composición que contiene al menos un di(met)acrilato de polialquilenglicol con un peso molecular medio ponderal mayor que 2500 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 2.500 a 10.000 g/mol, de manera particularmente preferida mayor que 5.000 g/mol, en particular mayor que 6.000 g/mol. La determinación del peso molecular puede tener lugar en tal caso de manera en sí conocida mediante permeación en gel (GPC) o dispersión de la luz. Se ha acreditado particularmente la determinación mediante GPC.

30 El polímero puede presentar eventualmente otras unidades de comonomeros. Se prefieren polímeros que se puedan obtener mediante copolimerización con aminas y/o ésteres hidroxialquílicos copolimerizables. La polimerización tiene lugar en este caso, preferiblemente, utilizando un iniciador formador de radicales a temperaturas en el intervalo de 0°C a 100°C. Preferiblemente, la composición se endurece en poco tiempo bajo la formación de un gel flexible mediante la adición de 1% en peso a 7% en peso, referido al peso total de la composición, de un peroxodisulfato inorgánico soluble en agua tal como peroxodisulfato de metal alcalino o de amonio, a temperaturas superiores a 0°C, preferiblemente a una temperatura de 5°C a 40°C. El tiempo de endurecimiento asciende preferiblemente a 10 minutos hasta 1500 minutos, pero de manera particularmente preferida a menos de 1000 minutos. Junto a o en lugar de peroxodisulfato también pueden emplearse otros iniciadores formadores de radicales, solubles en agua, tales como hidroperóxido de terc.-butilo, en una cantidad eficaz, en la medida en que, junto con la amina terciaria, formen un sistema redox eficaz a bajas temperaturas.

35 Seguidamente se ha de explicar la presente invención con ayuda de un ejemplo, sin que con ello deba realizarse una limitación.

#### Ejemplo 1

55 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 500 ml, que está equipado con un agitador de sable con casquillo agitador y motor de agitación, conducto de entrada de aire, termómetro del fondo y con un refrigerador intensivo, se dispusieron 149,3 g (0,019 mol) de polietilenglicol con un peso molecular de 8000 (PEG 8000) y se fundió bajo agitación. A una temperatura del fondo de aprox. 80°C, se añadieron 8,2 g (0,053 mol) de anhídrido del

ácido metacrílico, así como una mezcla de inhibidores de la polimerización, consistente en 0,158 g (1000 ppm) de hidroquinona-monometil-éter y 0,158 g (1000 ppm) de 2,4-dimetil-6-terc.-butilfenol. A continuación, la tanga se agitó durante 6 horas a una temperatura del fondo de 90°C. Después del tiempo de reacción, el producto todavía caliente (90-85°C) se mezcló con 140 g de agua y se agitó durante 0,5 horas (la disolución se enfría en este caso hasta aprox. 50°C). La disolución se neutralizó gota a gota con 5,01 g de disolución de NaOH al 40% (pH 6). Con el fin de obtener una disolución al 50%, se añadieron todavía 4,89 g de agua totalmente desalinizada, se agitó todavía durante 10 min y se envasó.

El rendimiento obtenido de dimetacrilato de polietilenglicol ascendió a 95%, referido al polietilenglicol empleado.

#### Ejemplo de aplicación 1

Se preparó una composición de monómeros que comprendía 50% en peso de dimetacrilato de polietilenglicol, 30% en peso de ácido acrílico y 20% en peso de metacrilato de 2-dimetilaminoetilo, en cada caso referido a la porción de monómeros. El polietilenglicol empleado para la preparación del dimetacrilato de polietilenglicol tenía un peso molecular de 8000 g/mol.

La composición se polimerizó en masa en un procedimiento de cámara plana en cámaras a base de placas de vidrio primeramente durante 7 horas y a 60°C en un baño de agua y a continuación durante 18 horas a 100°C en el armario de secado bajo la adición de 0,2% en peso de 2,2'-azobisisobutironitrilo.

Para la determinación de la expansión se acondicionó una muestra en el armario de secado en vacío a 100°C durante 18 horas. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, las probetas se pesaron y, a continuación, se almacenaron en frascos de vidrio transparente sobre redes de metales nobles en agua destilada (100 ml) en el recinto climatizado a 23°C. A intervalos regulares se retiraron, el líquido adherente se recogió con un papel absorbente y los trozos de polímero se pesaron de nuevo. La medición se continuó hasta alcanzar la capacidad de expansión máxima. La expansión del polímero empleada ascendió a aprox. 239%.

#### Ejemplo de aplicación 2

Se repitió esencialmente el Ejemplo de aplicación 1, pero la composición de monómero se transfirió a una disolución acuosa que presentaba una porción de agua de 50% en peso. La polimerización de la disolución acuosa se realizó con 1% en peso de peroxodisulfato de amonio y 2% en peso de etanolamina a la temperatura ambiente en el espacio de un período de tiempo de 500 minutos.

La expansión del polímero obtenido ascendió a 367%.

Una comparación de estos resultados demuestra que el empleo de una disolución acuosa conduce a ventajas sorprendentes en relación con la capacidad de expansión que está ligada con la capacidad del polímero de determinar una estanqueidad.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de di(met)acrilatos de polietilenglicol mediante reacción de polialquilenglicol con anhídrido del ácido (met)acrílico, caracterizado por que la mezcla de reacción no contiene compuestos de metales y/o aminas, la reacción se lleva a cabo en presencia de inhibidores de la polimerización y la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de 70°C a 120°C.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de reacción empleada comprende al menos 90% en peso de polialquilenglicol y anhídrido del ácido (met)acrílico.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la mezcla de reacción empleada se compone esencialmente de polialquilenglicol, anhídrido del ácido (met)acrílico e inhibidor de la polimerización.
- 15 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como inhibidor de la polimerización se emplea al menos un fenol.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que como inhibidor de la polimerización se emplea hidroquinona-monometil-éter y/o 2,4-dimetil-6-terc.-butilfenol.
- 20 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tiempo de reacción se encuentra en el intervalo de 1 hora a 24 horas.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción tiene lugar a una presión en el intervalo de 500 mbar a 1300 mbar.
- 25 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo como procedimiento discontinuo o semi-discontinuo.
- 30 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polialquilenglicol presenta una media ponderal del peso molecular en el intervalo de 1000 a 10.000 g/mol.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polialquilenglicol es polietilenglicol o polipropilenglicol.
- 35 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación molar de anhídrido del ácido (met)acrílico a polialquilenglicol se encuentra en el intervalo de 4:1 a 2:1.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se dispone al menos una parte del polietilenglicol empleado, se calienta hasta la temperatura de reacción y al polialquilenglicol calentado se añade anhídrido del ácido (met)acrílico.
- 40 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla de reacción obtenida se elabora mediante adición de agua.
- 45 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la relación ponderal de mezcla de reacción a elaborar y agua se encuentra en el intervalo de 5:1 a 1:5.
- 15.- Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, caracterizado por que el pH se ajusta a un valor mayor que o igual a 4,5.