



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 007**

51 Int. Cl.:
C08F 220/38 (2006.01)
C07C 323/54 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08784725 .7**
96 Fecha de presentación : **11.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2181129**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

54 Título: **Monómeros y polímeros reticulables y el uso de los mismos.**

30 Prioridad: **20.08.2007 DE 10 2007 039 312**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.10.2011

73 Titular/es: **CELANESE EMULSIONS GmbH**
Frankfurter Strasse 111
61476 Kronberg/Ts., DE

72 Inventor/es: **Jakob, Martin y**
Nogai, Stefan

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

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

Monómeros y polímeros reticulables y el uso de los mismos

- 5 La presente invención se refiere a monómeros reticulables así como a copolímeros derivados de los mismos, en particular en forma de dispersiones poliméricas acuosas. Las películas a partir de estos copolímeros se caracterizan por una buena resistencia al agua y están libres de formaldehído. La invención se refiere además al uso de estos monómeros y copolímeros, por ejemplo, para la adhesión a todo tipo de sustratos.
- 10 Las dispersiones poliméricas acuosas, entre ellas las que se basan en ésteres de polivinilo, como homopolímeros de acetato de polivinilo o copolímeros de acetato de vinilo y etileno, han encontrado gran difusión industrial como adhesivo, agentes de recubrimiento o aglutinante. Estos polímeros pueden perder mucha cohesión después de su exposición a agua o disolvente, lo que se puede reducir mediante la adición de monómeros de reticulación
- 15 polimerizados o compuestos externos añadidos como resinas elegidas de las basadas en urea melamina, fenol o glioxal. Un monómero de reticulación habitual es N-metilolacrilamida (de aquí en adelante "NMA"). El grupo N-metilol del NMA (o también N-metilolmetacrilamida) posteriormente se puede autoreticular y por tanto mejorar la cohesión de la película, pero también permitir mediante amidometilación, en especial de grupos hidroxilo, una unión covalente del polímero en emulsión a un medio de estabilización hidroxifuncional, como un éter de celulosa o un alcohol polivinílico o a una superficie sustrato, como a tejidos, madera o papel. Sin embargo, las presentaciones técnicas de
- 20 estos productos pueden contener hasta el 2% en peso de formaldehído libre, que se produce en las dispersiones. También en la reacción de reticulación misma se libera formaldehído, dependiendo de las condiciones elegidas. Los posibles mecanismos para ello se describen en la bibliografía, por ejemplo en K. Hübner y F. Kollinsky, Angew. Makromol. Chem. 11, 125-134 (1970).
- 25 El formaldehído es una sustancia dañina con efecto irritante y sensibilizador. Además, desde hace algún tiempo también se le atribuye un potencial cancerígeno. Por ello, en el pasado se han llevado a cabo muchos intentos de desarrollar monómeros reticulables funcionales con un potencial similar, como N-metilolacrilamida o N-metilolmetacrilamida, y utilizarlos como componentes funcionales en dispersiones de polímeros.
- 30 Los monómeros de N-metilol eterificados, como N-metoximetil(met)acrilamina, N-butoximetil(met)acrilamida y N-isobutoximetil(met)acrilamida, se conocen desde hace tiempo. Sin embargo, estos no tienen las reactividades exigidas para muchas aplicaciones, en especial no para aplicaciones en donde la reticulación ya se requiere a temperatura ambiente. Por consiguiente, para muchas aplicaciones los productos no muestran sustitutos.
- 35 El documento US-A-5.021.529 describe interpolímeros sin formaldehído, adecuados para la producción de papeles, textiles y materiales no tejidos impregnados o tratados. Se propusieron como monómeros de reticulación N-etilol(met)acrilamida y maleimida, N-propilol(met)acrilamida, N-butilol(met)acrilamida y maleimida así como N-bencilol(met)acrilamida. Para el endurecimiento, por ejemplo, para el acabado de tejidos textiles son adecuados intervalos de temperatura de entre 120 °C y 160 °C.
- 40 El documento EP-A-514.654 describe polímeros en emulsión de reticulación sin formaldehído, derivados de N-(2,2-dialcoxi-1-hidroxi)etilacrilamida y ésteres de vinilo. Las dispersiones así obtenidas son apropiadas como aglutinante para materiales no tejidos o fibra de relleno, así como adhesivo para madera. La reactividad de este sistema corresponde a la de polímeros reticulados por medio de N-metilolacrilamida. En el caso de adhesivo para madera se consigue una reactividad suficiente después de la activación térmica con el pegado con calor. Esto se expone en el
- 45 ejemplo 18 del documento.
- En principio desde hace tiempo se conocen monómeros con funcionalidad aldehído. El documento EP-A-003.516 propone, por ejemplo, (met)acriloxialquilpropanales como reticulantes. Estos se obtienen fácilmente mediante la esterificación de β -hidroxialquilpropanales. Estos monómeros con funcionalidad carbonilo se pueden reticular con
- 50 polihidracinas con formación de hidracida. Del documento US-A-5.258.477 se conoce en efecto, que los grupos aldehídos libres de tales monómeros tienden a la transferencia de cadena durante la polimerización y de esta manera pre-reticulan los polímeros. De este modo, una parte de los grupos reactivos no está ya disponible para la aplicación final.
- 55 En el documento US-A-5.258.477 se evita este inconveniente enmascarando los monómeros de aldehído como acetales. Aquí se sugieren múltiples estructuras basadas en ácido crotonico, maleico, fumárico o itacónico esterificados con 2,2-dimetil-3-hidroxiopropanal. Estos ésteres se hacen reaccionar con alcoholes mono o difuncionales para dar acetales abiertos o cíclicos. Los polímeros en emulsión con estos monómeros acetales son adecuados como aglutinante para materiales no tejidos.
- 60 Para mejorar la resistencia a la humedad del papel en el documento WO-A-98/54.237 se usan monómeros acetales basados en (met)acrilato o (met)acrilamida junto con monómeros catiónicos selectivos seleccionados. Se nombran como ejemplo los acetales N-(2,2-dimetoxietil)-N-metilacrilamida y acrilato de 3,3-dimetoxi-1-metiletilo.

Los polímeros en emulsión basados en ésteres de vinilo, en especial de acetato de vinilo, de forma habitual se hacen ligeramente ácidos. En este medio los acetales sufren una hidrólisis irreversible lenta con liberación de aldehído reactivo. Si en la dispersión hay disponibles grupos funcionales que puedan reaccionar con los aldehídos, por ejemplo mediante el uso de alcohol polivinílico como coloide de protección, esto produce una reducción indeseada de la estabilidad de almacenamiento. Los alcoholes liberados durante la hidrólisis de los acetales aumentan el contenido de VOC (compuestos orgánicos volátiles), lo que para algunas aplicaciones no es deseable.

Por esa razón hay en el mercado tanto ahora como antes una necesidad de comonómeros funcionales, que sean adecuados para la producción de polímeros reticulables, en particular que reticulen eficazmente en emulsión sin liberación de formaldehído, sin presentar los inconvenientes de los sistemas del estado de la técnica.

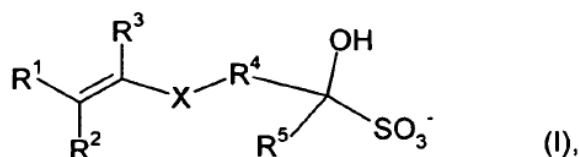
Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar monómeros reticulables y copolímeros derivados de ellos, que además de una estabilidad de almacenamiento extraordinaria permitan un reticulado efectivo y que no constituyan fuentes de formaldehído.

Un objeto adicional de la presente invención consiste en proporcionar monómeros de reticulación y copolímeros derivados de los mismos, que se reticulen a temperatura ambiente y que sean capaces de reaccionar con grupos hidroxilo funcionales. Mediante estos grupos se puede referir, por ejemplo a grupos de partes de una formulación, por ejemplo un polímero en emulsión, tales como grupos en medios de estabilización, o se puede referir a grupos en sustratos, por ejemplo tales como en sustratos celulósicos, como tejidos, papel y madera.

Un objeto adicional de la presente invención consiste en proporcionar monómeros de reticulación y copolímeros derivados de los mismos, que se puedan obtener fácilmente.

Estos objetos se logran mediante los monómeros y copolímeros descritos a continuación.

La invención se refiere a copolímeros derivados de al menos un monómero en forma de ácido o sal, que contienen un anión de fórmula I y uno o más cationes para producir electroneutralidad, y al menos un monómero adicional copolimerizable por radicales libres con ellos



en donde

R^1 y R^2 representan independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, $-\text{COOR}^5$, $-\text{COO}^- \text{cat}^+$ o $-\text{CON}(\text{R}^6\text{R}^7)$,

R^6 y R^7 son independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo o arilo,

cat^+ representa un catión monovalente y

uno de los residuos R^1 o R^2 también puede representar un grupo $-\text{X}-\text{R}^4-\text{CR}^5(\text{OH})(\text{SO}_3^-)$,

en donde, X, R^4 y R^5 asumen uno de los significados posteriormente mencionados,

R^3 representa hidrógeno, alquilo o arilo,

X se elige del grupo enlace directo C-C, -O-, $-\text{CH}_2\text{-O-}$, $\text{CH}_2\text{-NR}^8$ -, $-\text{COO-}$ o $-\text{CONR}^8$,

R^8 = representa hidrógeno, alquilo o arilo,

R^4 representa alquilenos, polioxialquilenos, cicloalquilenos o arilenos, y

R^5 representa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo.

La invención se refiere además a compuestos en forma de ácido o de sal, que contienen un anión de fórmula (I) y uno o más cationes para producir electroneutralidad.

Estos compuestos se caracterizan por una alta estabilidad y se pueden aislar como materia sólida. Las sustancias precursoras correspondientes, por ejemplo, los aldehídos, se encuentran con frecuencia en forma líquida y son en parte químicamente lábiles.

Si los grupos o sustituyentes pueden aparecer varias veces en los compuestos de fórmula (I), entonces pueden tener independientemente entre sí los significados indicados y pueden ser iguales o diferentes, respectivamente.

- 5 Los aniones y cationes de los compuestos de fórmula (I) se pueden elegir de modo que se forme un compuesto eléctricamente neutro.

Mediante los cationes para la producción de la electroneutralidad se refiere en general a cationes monovalentes a tetravalentes, preferiblemente de hidrógeno, amonio o un ión metálico de mono- a tetravalente.

- 10 Si algunos grupos representan alquilo, estos pueden ser de cadena lineal o ramificada. Esto también es válido cuando están contenidos en otros grupos, por ejemplo, en grupos alcoxi, grupos alcoxicarbonilo o en grupos amino, o cuando están sustituidos. Los residuos alquilo contienen habitualmente de uno a dieciocho átomos de carbono, preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, especialmente de uno a ocho átomos de carbono. Los residuos alquilo pueden, a su vez, estar sustituidos, por ejemplo con residuos de cicloalquilo, alcoxi o arilo y/o con halógeno. Se prefieren los residuos alquilo sin sustituir.

- 15 Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-laurilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, sec-butilo, terc-butilo, neopentilo, 3,3-dimetilbutilo o 2-etilhexilo.

- 20 Si algunos grupos representan cicloalquilo, se refiere a residuos de hidrocarburo monocíclicos o policíclicos saturados. Son preferidos residuos de cicloalquilo monocíclicos que contienen de cinco a ocho átomos de carbono en el anillo, preferiblemente cinco o seis átomos de carbono en el anillo. Los residuos de cicloalquilo pueden a su vez estar sustituidos, por ejemplo con residuos alquilo, alcoxi o arilo y/o con halógeno. Se prefieren los residuos cicloalquilo sin sustituir.

- 25 Ejemplos de residuos cicloalquilo son ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, que por ejemplo, pueden estar sustituidos por uno o más residuos de alquilo (C₁-C₄) iguales o diferentes, en particular por metilo.

- 30 Si algunos grupos representan arilo, se refiere a residuos aromáticos carbocíclicos o heterocíclicos, preferiblemente fenilo, naftilo o heteroarilo. Los residuos arilo puede estar sin sustituir o sustituidos una o más veces. Ejemplos para sustituyentes son grupos alquilo, alcoxi, hidroxilo, amino, carboxilo y/o ésteres de ácidos carboxílicos así como halógenos. Se prefieren residuos arilo sustituidos con alquilo o especialmente sin sustituir. Muy especialmente preferido es fenilo.

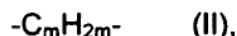
- 35 Los residuos aromáticos heterocíclicos representan preferiblemente heterociclos insaturados de 5 a 7 miembros, que muestran uno o más heteroátomos de la serie O, N, S. Los residuos derivados de estos heterociclos pueden estar unidos a través de cualquier átomo de carbono del anillo.

- 40 Si algunos grupos representan aralquilo, se refiere a residuos arilo, que están unidos con el residuo correspondiente a través de un grupo alquilenos. Un ejemplo preferido para un residuo aralquilo es bencilo. Los residuos aralquilo pueden estar sin sustituir o sustituidos una o varias veces. Ejemplos para sustituyentes se mencionan en la descripción de los residuos arilo. Se prefieren residuos aralquilo sin sustituir.

- 45 Halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.

- 50 Si algunos grupos representan alquilenos, estos pueden ser de cadena lineal o ramificada. Respecto a los residuos alquilenos se refiere a residuos de hidrocarburos alifáticos divalentes. Estos contienen habitualmente desde uno hasta dieciocho átomos de carbono, preferiblemente de uno a seis átomos de carbono. Los residuos alquilenos pueden estar a su vez sustituidos, por ejemplo con residuos cicloalquilo, alcoxi, hidroxilo o arilo y/o con halógeno. Se prefieren los grupos alquilenos sin sustituir.

Ejemplos para grupos alquilenos son residuos de la fórmula general (II)



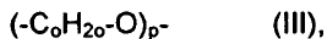
- 55 en donde m representa un número entero de 1 a 18, especialmente de 1 a 8, especialmente preferido de 1 a 6.

- Residuos alquilenos muy especialmente preferidos son residuos de las fórmulas -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃- y -(CH₂)₄-.

- 60 Si algunos grupos representan polioxialquilenos, estos pueden ser de cadena lineal o ramificada. Respecto a los residuos de polioxialquilenos se refiere a residuos de poliéter alifáticos bivalentes. Las unidades de hidrocarburo periódicas de estos residuos de poliéter contienen habitualmente de dos a seis átomos de carbono, preferiblemente

de dos a cuatro átomos de carbono. Los residuos de polioxialquileo pueden a su vez estar sustituidos, por ejemplo, con residuos cicloalquilo, alcoxi o arilo y/o con halógeno. Se prefieren residuos polioxialquileo sin sustituir.

Ejemplos para grupos polioxialquileo son residuos de la fórmula general (III)



en donde o representa un número entero de 2 a 6, especialmente de 2 a 4, muy especialmente preferido 2 o 3 y en donde p es un número entero de 2 a 30, especialmente de 2 a 10.

Los residuos de polioxialquileo muy especialmente preferidos son residuos de polioxietileno sin sustituir.

Si algunos grupos representan cicloalquileo, se refiere a residuos hidrocarburo monocíclicos o policíclicos saturados bivalentes. Se prefieren los residuos cicloalquileo monocíclicos que contienen de cinco a ocho átomos de carbono del anillo, preferiblemente cinco o seis átomos de carbono del anillo. Los residuos cicloalquileo pueden a su vez estar sustituidos, por ejemplo con residuos alquilo, alcoxi, hidroxi o arilo y/o con halógeno. Se prefieren los residuos cicloalquileo sin sustituir.

Ejemplos para residuos cicloalquileo son ciclopentileno y ciclohexileno.

Si algunos grupos representan arileno, se refiere a residuos aromáticos divalentes carbocíclicos o heterocíclicos, preferiblemente a fenileno, naftileno o heteroarileno. Los residuos arileno pueden estar sin sustituir o sustituidos una o varias veces. Ejemplos para sustituyentes son grupos alquilo, alcoxi, hidroxi, amino, carboxilo y/o ésteres de ácidos carboxílicos así como halógenos. Se prefieren residuos arileno sustituidos con alquilo o en especial sin sustituir. Muy especialmente preferido es fenileno. Se puede tratar de orto-, meta-, o para-fenileno.

Los residuos arileno heterocíclicos representan preferiblemente heterociclos insaturados de 5 a 7 miembros, que muestran uno o más heteroátomos de la serie O, N, S. Los residuos derivados de estos heterociclos pueden estar unidos a través de dos de sus átomos de carbono de anillo.

Si algunos residuos representan cationes monovalentes, se puede referir a cualquier catión con una carga. Ejemplos para cationes monovalentes preferidos son hidrógeno catiónico (el protón), el catión amonio o cationes de metales monovalentes, en particular de metales alcalinos, como sodio o potasio. Se prefieren el catión amonio o cationes de metales alcalinos.

Si algunos residuos representan cationes de monovalentes a tetravalente, se puede referir a cualquier catión con de una a cuatro cargas. Los ejemplos para cationes con una carga se enumeran en el párrafo anterior. Los ejemplos para cationes con dos cargas son cationes de metales divalentes, en particular de metales alcalinotérreos, muy especialmente preferidos de magnesio, calcio o estroncio. Los ejemplos para cationes con tres cargas son cationes de metales trivalentes, en especial metales del tercer grupo principal y secundario del sistema periódico, muy especialmente preferido aluminio. Los ejemplos para cationes con cuatro cargas son cationes de metales tetravalentes, en especial metales del cuarto grupo principal y secundario del sistema periódico, muy especialmente preferido de estaño, zirconio y titanio.

Se prefieren compuestos de la fórmula (I) en donde R^1 , R^2 y R^3 representan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo, $-COOR^5$ o $-COO^- cat^+$.

Especialmente preferidos son compuestos de la fórmula (I) en donde R^1 , R^2 y R^3 pueden representar independientemente entre sí hidrógeno o alquilo, y uno de los residuos R^1 o R^2 $-COOR^5$ o $-COO^- cat^+$.

Muy especialmente preferidos son compuestos de fórmula (I) en donde R^1 , R^2 y R^3 pueden representar independientemente entre sí hidrógeno o metilo y uno de los residuos R^1 o R^2 $-COOR^{5a}$ o $-COO^- cat^+$, en donde R^{5a} es hidrógeno o alquilo de C_1-C_6 .

Asimismo son preferidos compuestos de la fórmula (I), en donde uno de los residuos R^1 o R^2 representa un grupo $-X-R^4-CR^5(OH)(SO_3^-)$.

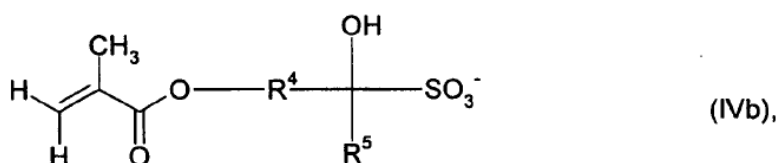
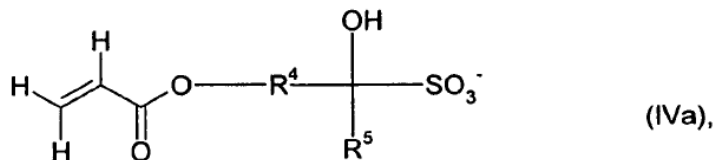
Se prefieren compuestos de la fórmula (I), en donde X se elige del grupo $-O-$, $-CH_2O-$, $CONR^8-$ o $-COO-$, muy especialmente preferido es $-COO-$.

Asimismo son preferidos compuestos de la fórmula (I), en donde R^4 representa alquileo o polioxialquileo, especialmente preferido alquileo de C_1-C_6 sin sustituir, y muy especialmente preferido alquileo de C_1-C_4 sin sustituir.

Asimismo son preferidos compuestos de la fórmula (I), en donde R^5 representa hidrógeno o alquilo, muy especialmente preferido hidrógeno.

Asimismo son preferidos compuestos de la fórmula (I), en donde $n = 1$ y en donde M es amonio o un ión metálico monovalente.

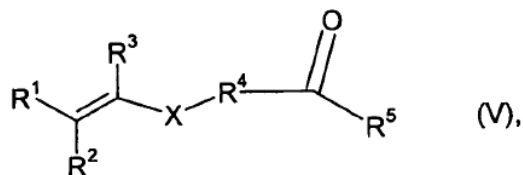
- 5 Compuestos de la fórmula (I) muy especialmente preferidos derivan de ácido acrílico o ácido metacrílico. Se refiere a compuestos en forma de ácido o de sal, que contienen un anión de la fórmula (IVa) o de la fórmula (IVb) y uno o más cationes para producir electroneutralidad



en donde R^4 y R^5 tienen los significados definidos anteriormente.

- 10 Básicamente los compuestos de fórmula (I) representan formalmente un compuesto de adición de una sal bisulfito con un compuesto carbonilo vinílicamente insaturado.

- 15 Para la síntesis de los monómeros de reticulación de fórmula (I) según la invención son apropiados como precursores los correspondientes monómeros con grupos carbonilo, en especial con grupos aldehído ($\text{R}^5 = \text{H}$), o también sus acetales y opcionalmente otras formas enmascaradas. Con respecto a los monómeros con grupos carbonilo se refiere a compuestos de la fórmula (V)



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y X tienen los significados que se han definido anteriormente.

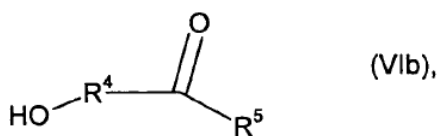
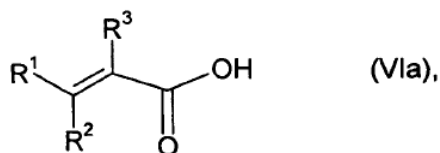
- 20 Los compuestos preferidos de la fórmula (V) con $\text{R}^4 = -\text{C}_3\text{H}_6-$ derivan de ácido acrílico o ácido metacrílico. Al mismo tiempo se trata de compuestos de la fórmula (V) con R^1 , R^2 y R^3 igual a hidrógeno así como $\text{X} = -\text{CO}-\text{O}-$ con R^1 y R^2 igual a hidrógeno y R^3 igual a metilo así como $\text{X} = -\text{CO}-\text{O}-$.

- 25 En el caso de enmascaramiento de los compuestos de la fórmula (V) el grupo de protección se separa antes o durante la producción del aducto de bisulfito en las condiciones de reacción adecuadas.

- 30 Preferiblemente se usan aldehídos libres, sin enmascarar como precursores, también compuestos de la fórmula (V), en donde $\text{R}^5 = \text{H}$. La síntesis de este tipo de compuesto se puede realizar en analogía a procesos conocidos.

Ejemplos para la producción de estos monómeros de fórmula (V) son la esterificación de ácidos vinílicamente insaturados con hidroxialcanos, como se describe en el documento EP-A-003.516.

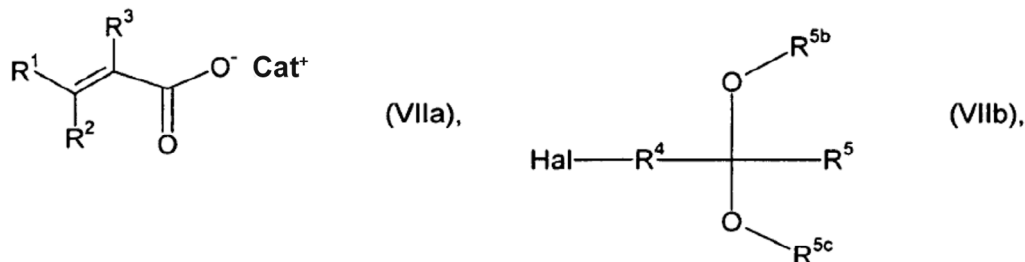
Al mismo tiempo se trata de reacciones de compuestos de fórmula (VIa) con compuestos de fórmula (VIb)



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen los significados que se han definido anteriormente.

Se puede realizar una producción adicional de compuestos de fórmula (V) a través de la adición de ácido acrílico a acroleína para dar acrilato de formiletilo, como se describe en el documento JP-A 06072954, ejemplo 1A.

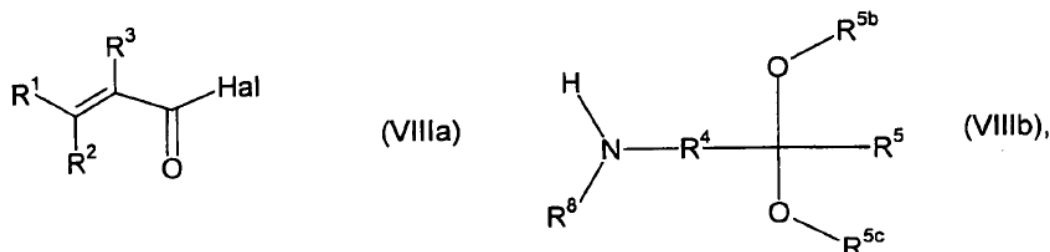
Se puede realizar una producción adicional de compuestos de fórmula (V) mediante la alquilación de sales de ácidos carboxílicos insaturados (VIIa) con haloacetales (VIIb), seguido por la hidrólisis de los acetales obtenidos a los correspondientes aldehídos



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y cat^+ tienen los significados que se han definido anteriormente, Hal es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo y R^{5b} y R^{5c} significan independientemente entre sí, residuos alquilo.

Un ejemplo para una reacción de este tipo es la alquilación de sales del ácido metacrílico con haloacetales, por ejemplo, con 2-bromo-1,1-dietoxietano a metacrilato de 2,2-dietoxietilo e hidrólisis posterior a metacrilato de formiletilo, como describen Zabranski et. al. en Makromol. Chem. 186, 215-222 (1985).

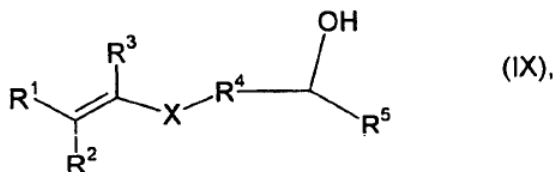
Se puede realizar una producción adicional de compuestos de fórmula (V) mediante la conversión de haluros de ácidos carboxílicos insaturados (VIIIa) con compuestos de fórmula (VIIIb), seguido por la hidrólisis de los acetales obtenidos a los aldehídos correspondientes



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^{5b} , R^{5c} , R^8 y Hal tienen el significado definido anteriormente.

Un ejemplo para una reacción semejante es la producción de N-(2,2-dimetoxietil)-N-metilmetacrilamida a partir de N-(2,2-dimetoxietil)-N-metilamina y cloruro de metacrililoilo, como describen Zabranski et. al. en Makromol. Chem. 186, 224 (1985).

Se puede realizar una producción adicional de compuestos de fórmula (V) mediante la oxidación del hidróxido de fórmula (IX) con cromato de piridinio



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y X tienen los significados que se han definido anteriormente.

Un ejemplo para una reacción de este tipo es la oxidación de (met)acrilatos de hidroxialquilo con dicromato de piridinio, por ejemplo de acrilato de hidroxietilo a acrilato de formilmetilo, como se describe por Luan et al., en Zhongguo Pige (China Leather) 32, 24-28 (2003).

La oxidación catalizada por TEMPO de acrilatos de hidroxialquilo con hipoclorito para dar acrilatos de formilo (por ejemplo, acrilato de 3-formilpropilo a partir de monoacrilato de butanodiol, véase el ejemplo 2A) ha demostrado ser particularmente efectiva. Esta oxidación relativamente moderada fue descrita por P. L. Anelli, F. Montanari y S. Quici

en Organic Syntheses, Coll. Vol. 8, 367 (1993); Vol. 69, 212 (1990) y produce los monómeros de carbonilo deseados con buenos rendimientos.

5 Los materiales de partida para la producción de compuestos de la fórmula (V) son conocidos y algunos de ellos están comercialmente disponibles o se pueden producir a través de procesos estándar de química orgánica.

Los aductos de bisulfito (denominados también "aductos de hidrogenosulfito") según la invención se pueden producir de una manera conocida a través de los precursores de la fórmula (V).

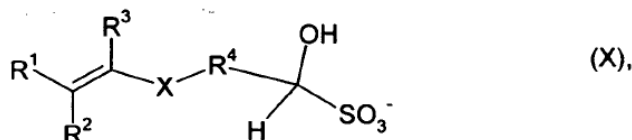
10 En principio, la producción de estos aductos de bisulfito con aldehídos saturados e insaturados se describe en la bibliografía. Se hace referencia a Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Vol. VII/I, Sauerstoffverbindungen II, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1954, páginas 482-487.

15 Los aductos de bisulfito se pueden obtener mediante reacción con sales derivadas de ácido sulfuroso en un medio ligeramente ácido. Los sulfitos, hidrogenosulfitos, disulfitos o metabisulfitos (pirosulfitos) de metales alcalinos o alcalinotérreos o también de amonio, preferiblemente de sodio o potasio, son adecuados para este propósito, o se elige la reacción directa con ácido sulfuroso o mediante dióxido de azufre introducido. Puede ser necesario establecer un valor de pH óptimo para la formación de los aductos de bisulfito mediante la selección de sistemas de tampones adecuados.

20 Se sabe que para evitar la adición competente con el doble enlace C=C se debe trabajar a valores de pH más elevados. En el curso de esta investigación, se ha reconocido como particularmente oportuno, para evitar las reducciones en la producción debidas a la formación de bisaductos, que se pueden formar como resultado de una reacción de adición con los grupos C=C y C=O, usar el compuesto en forma de sal en una relación subestequiométrica con respecto al aldehído empleado y recuperar el aldehído sin reaccionar para reciclaje. Como resultado, el hidrogenosulfito se añade exclusivamente en el grupo carbonilo reactivo y dirige la reacción hacia el compuesto objetivo. Además, se ha demostrado que es práctico trabajar sustancialmente con exclusión de oxígeno en la preparación del aducto de bisulfito a fin de suprimir las reacciones redox inducidas por oxígeno que pueden activar una polimerización espontánea. El procedimiento se explica con mayor detalle en los ejemplos de realización.

25 Un grupo particularmente preferido de los aductos de bisulfito vinílicamente insaturados son ésteres y amidas de formilalquilo de ácidos alifáticos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en particular de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de ácido fumárico, de ácido maleico o de ácido itacónico. Se refiere a compuestos en forma de ácido o sal que contiene un anión de la fórmula (X) y uno o más cationes para producir electroneutralidad

35



en donde R^1 , R^2 y R^3 , representan independientemente entre sí hidrógeno o metilo, o R^1 o R^2 representan un grupo de la fórmula $-\text{X}-\text{R}^4-\text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3^-)$, X es $-\text{CO}-\text{O}-$ o $-\text{CO}-\text{NR}^8-$, R^8 representa hidrógeno o metilo y R^4 es alquileo de C_1-C_6 , preferiblemente etileno o propileno.

40

Respecto a los cationes para producir electroneutralidad se refiere preferiblemente a cationes mono- o divalentes, preferiblemente a un catión amonio, a un catión de metal alcalino o a un catión de metal alcalinotérreo.

45 Tienen particular preferencia los aductos de bisulfito de acrilato de 2-formiletilo o de acrilato de 3-formilpropilo. Se refiere a sólidos incoloros y solubles en agua que se pueden aislar con facilidad que se pueden dosificar en la fase acuosa durante la polimerización. Las sales no tienen punto de fusión definido sino que se descomponen térmicamente a temperaturas $> 100^\circ\text{C}$.

50 Los datos espectroscópicos de ambos compuestos se mencionan en los ejemplos y confirman la constitución asumida.

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden utilizar como monómeros de reticulación en una copolimerización radicalaria con comonómeros etilénicamente insaturados.

55 Por tanto, la invención se refiere también a un copolímero derivado de al menos un monómero de la fórmula (I) y al menos un comonómero etilénicamente insaturado que puede experimentar copolimerización radicalaria con el mismo.

Como comonómeros, en principio, son adecuados, todos los monómeros etilénicamente instaurados que pueden experimentar polimerización radicalaria con los monómeros de la fórmula (I). También se pueden usar mezclas de varios comonómeros.

5 Ejemplos de comonómeros etilénicamente insaturados son alfa-olefinas, hidrocarburos alifáticos que tienen dos o más dobles enlaces conjugados, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados y/o alquenilaromáticos.

10 Ejemplos de alfa-olefinas son hidrocarburos alifáticos monoetilénicamente insaturados que tienen de dos a diez átomos de carbono, particularmente preferidos etileno y propileno.

Ejemplos de hidrocarburos alifáticos que tienen dos o más dobles enlaces conjugados son dienos, en particular buta-1,3-dieno.

15 Ejemplos de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados que tienen de uno a dieciocho átomos de carbono. Estos comonómeros se describen en mayor detalle a continuación.

20 Ejemplos de ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados son ésteres alquílicos de ácidos mono- o dicarboxílicos de C₃-C₈ mono-etilénicamente insaturados, en particular de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico o ácido itacónico. Estos comonómeros se describen en mayor detalle a continuación.

Ejemplos de alquenilaromáticos son vinilaromáticos, tales como estireno o alfa-metilestireno.

25 La preparación de los copolímeros según la invención se puede realizar mediante cualquier tipo de copolimerización radicalaria.

30 Ejemplos de estas son polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión, en dispersión, en miniemulsión, en microemulsión o preferiblemente polimerización en emulsión ("polimerización de emulsión"). Estos tipos de polimerización los conoce el experto en la materia.

35 El monómero de reticulación según la invención se puede usar en la copolimerización como un aducto de bisulfito que contiene un anión de la fórmula (I). Se puede usar el aducto de bisulfito preparado o se prepara el aducto de bisulfito in situ en la mezcla de polimerización. Sin embargo, de forma alternativa, también se puede emplear un monómero precursor del aducto de bisulfito en la copolimerización, por ejemplo un aldehído, y el copolímero formado se puede funcionalizar después, por ejemplo mediante la adición de bisulfito.

40 El monómero de reticulación de la fórmula (I) por lo general se usa solo en pequeñas cantidades, por ejemplo en cantidades de hasta el 10% en peso, en base a la cantidad total de monómero, preferiblemente en cantidades desde el 0,01 hasta el 5% en peso.

45 Mediante los copolímeros según la invención preferiblemente se refiere a copolímeros que contienen unidades estructurales derivadas de etileno, propileno, estireno, acrilato, metacrilato, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, butadieno o de mezclas de dos o más de estos monómeros y que contienen hasta el 10% en peso de unidades estructurales, basado en el monómero total, que se derivan del monómeros de la fórmula (I).

50 Los copolímeros particularmente preferidos están presentes en forma de dispersiones acuosas y se producen mediante polimerización en emulsión. Por lo tanto, la invención se refiere también a composiciones en forma de una dispersión acuosa que contiene un copolímero que tiene unidades estructurales derivadas de monómeros de la fórmula (I).

55 Las dispersiones acuosas preferidas se basan sustancialmente en uno o más compuestos etilénicamente insaturados que derivan de ésteres de vinilo y/o de ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C₃-C₈, α,β-etilénicamente insaturados y/o de alquenilaromáticos, así como de los monómeros de la fórmula (I).

En principio, los siguientes grupos de monómeros son adecuados como base para las dispersiones acuosas:

60 Un grupo comprende ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen de uno a dieciocho átomos de carbono, por ejemplo formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, decanoato de vinilo, acetato de isopropenilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados saturados que tienen de 5 a 15 átomos de carbono en el residuo ácido, en particular ésteres vinílicos de ácidos Versatic™, ésteres vinílicos de ácidos grasos saturados o insaturados de cadena larga, tales como, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, así como ésteres vinílicos de ácido benzoico y derivados sustituidos de ácido benzoico, tales como benzoato de vinil-p-terc-butilo. Sin embargo, entre estos, el acetato de vinilo es particularmente preferido como monómero principal.

Un grupo adicional de monómeros que se puede utilizar además de los ésteres vinílicos y/o ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados y/o los alquenilaromáticos comprende hidrocarburos alifáticos, monoolefínicamente o diolefínicamente insaturados, opcionalmente sustituidos con halógeno, tales como eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, dienos de C₄-C₈ conjugados, tales como 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo o fluoruro de vinilideno.

Un grupo adicional de monómeros para las dispersiones acuosas preferidas comprende ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados preferiblemente con alcoholes de C₁-C₁₈ y en particular alcoholes de C₁-C₈ o cicloalcoholes de C₅-C₈. Los ésteres de los ácidos dicarboxílicos pueden ser monoésteres o preferiblemente diésteres. Los alcoholes de C₁-C₈ adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-hexanol y 2-etilhexanol. Los cicloalcoholes apropiados son, por ejemplo, ciclopentanol o ciclohexanol. Los ejemplos son ésteres de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de ácido crotonico, de ácido maleico, de ácido itacónico, de ácido citracónico o de ácido fumárico, tales como éster metílico del ácido (met)acrílico, éster etílico del ácido (met)acrílico, éster isopropílico del ácido (met)acrílico, éster n-butílico del ácido (met)acrílico, éster isobutílico del ácido (met)acrílico, éster 1-hexílico del ácido (met)acrílico, éster terc-butílico del ácido (met)acrílico, éster 2-etilhexílico del ácido (met)acrílico, maleinato o fumarato de di-n-metilo, maleinato o fumarato de di-n-etilo, maleinato o fumarato de di-n-propilo, maleinato o fumarato de di-n-butilo, maleinato o fumarato de diisobutilo, maleinato o fumarato de di-n-pentilo, maleinato a fumarato de di-n-hexilo, maleinato o fumarato de dicitlohexilo, maleinato a fumarato de di-n-heptilo, maleinato o fumarato de di-n-octilo, maleinato o fumarato di-(2-etilhexilo), maleinato o fumarato de di-n-nonilo, maleinato o fumarato de di-n-decilo, maleinato o fumarato de di-n-undecilo, maleinato o fumarato dilaurilo, maleinato o fumarato de dimiristilo, maleinato o fumarato dipalmitilo, maleinato o fumarato de diestearilo y maleinato o fumarato de difenilo.

Un grupo adicional de monómeros utilizados de modo preferible comprende los alquenilaromáticos. Estos son monoalquenilaromáticos. Ejemplos de estos son estireno, viniltolueno, vinilxileno, α-metilestireno u o-cloroestireno.

Los monómeros mencionados forman, como regla, los monómeros principales, que habitualmente acumulan una proporción de más del 50% en peso, preferiblemente más del 75% en peso, en base a la cantidad total de los monómeros polimerizables mediante el proceso de polimerización acuosa radicalaria.

Preferiblemente los monómeros se seleccionan de modo que se forme un copolímero que tiene propiedades adhesivas, aglutinantes o de recubrimiento. Esto se puede realizar mediante el ajuste de la temperatura de transición vítrea de los polímeros resultantes de una manera conocida por sí misma.

Los monómeros principales preferidos se sintetizan en base a las siguientes clases de polímero:

Homo- o copolímeros de uno o más ésteres de vinilo, en particular de acetato de vinilo; copolímeros de ésteres de vinilo con ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados con alcoholes de C₁-C₈, en particular ésteres de ácido (met)acrílico y ácido maleico o ácido fumárico; copolímeros de ésteres de vinilo, en particular acetato de vinilo, con eteno; terpolímeros de ésteres de vinilo, eteno y ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados con alcoholes de C₁-C₈, en particular ésteres de ácido (met)acrílico y ácido maleico o ácido fumárico; homo- o copolímeros de ésteres de ácido (met)acrílico; copolímeros de estireno con butadieno y/o ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados con alcoholes de C₁-C₈, en particular ésteres de ácido (met)acrílico.

Por supuesto, se pueden utilizar conjuntamente comonómeros adicionales que modifican las propiedades de una manera dirigida en la polimerización. Dichos monómeros auxiliares usualmente se polimerizan solo como monómeros de modificación en cantidades, en base a la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar, menores del 50% en peso, como regla menores del 20, preferiblemente menores del 10, % en peso.

Estos monómeros sirven para la estabilización adicional de las dispersiones acuosas, pueden mejorar la cohesión de película u otras propiedades mediante reticulación durante la polimerización o durante la formación de película y/o reaccionar mediante una funcionalidad adecuada con los componentes de formulación conreticulación.

Los monómeros que pueden servir para la estabilización adicional son por regla general monómeros que tienen una función ácido y/o sales del mismo. Este grupo incluye, por ejemplo, ácidos mono- y dicarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados o dihidrogenofosfatos y las sales solubles en agua de los mismos, por ejemplo las sales de sodio de los mismos. Los monómeros preferidos de este grupo son ácido vinilsulfónico y sus sales alcalinas, ácido acrilamidopropansulfónico y sus sales alcalinas, ácidos carboxílicos de C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos de C₄-C₈ etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido itacónico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido acrilamidoglicólico y en particular ácido acrílico y ácido metacrílico.

Ejemplos de monómeros auxiliares de reticulación adicionales son monómeros que tienen dos o más residuos de vinilo, monómeros que tienen dos o más residuos vinilideno así como monómeros que tienen dos o más residuos de alqueno. Los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados,

entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y metacrílico, los diésteres de ácidos carboxílicos divalentes con alcoholes etilénicamente insaturados, otros hidrocarburos que tienen dos grupos etilénicamente insaturados o las diamidas de aminas divalentes con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados son particularmente ventajosos.

Ejemplos de dichos monómeros que tienen dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos o metacrilatos de 1,4-butilenglicol y diacrilatos o metacrilatos de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilatos de 1,4-butilenglicol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de pentaeritritol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, crotonato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, acrilato de ciclopentadienilo, adipato de divinilo o metilen-bis-acrilamida.

Sin embargo, también es posible usar monómeros que tienen más de dos dobles enlaces, por ejemplo tetraaliloxietano, triacrilato de trimetilolpropano o cianurato de trialilo.

Un grupo adicional de monómeros auxiliares que es adecuado para reacción con reticulación en condiciones seleccionadas, ya sea mediante auto-reticulación o reticulación con un reactivo monomérico adecuado y/o con las unidades estructurales derivadas de monómeros de la fórmula (V):

A este grupo pertenecen monómeros que tienen grupos N-funcionales, que incluyen en particular (met)acrilamida, carbamato de alilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrilamidoglicólico, éster metílico del ácido acrilamidometoxiacético, N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxietil)acrilamida, N-dimetilaminopropil(met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida, N-dodecil(met)acrilamida, N-bencil(met)acrilamida, p-hidroxifenil(met)acrilamida, N-(3-hidroxi-2,2-dimetilpropil)metacrilamida, (met)acrilato de etilimidazolidona, N-(met)acrilolioxetilimidazolidin-1-ona, N-(2-metacrilamidoetil)imidazolin-2-ona, N-[[3-aliloxi-2-hidroxipropil]aminoetil]imidazolin-2-ona, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona o N-viniletilenurea.

Un grupo adicional de monómeros auxiliares comprende monómeros hidroxifuncionales, tales como ésteres hidroxialquílicos de C_1 - C_9 de ácido metacrílico y ácido acrílico, tales como acrilato y metacrilato n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo así como sus aductos con óxido de etileno u óxido de propileno.

Un grupo adicional de monómeros auxiliares comprende aquellos que son reticulables o auto-reticulables a través de grupos carbonilo. Son ejemplos diacetonaacrilamida, acetoacetato de alilo, acetoacetato de vinilo así como acrilato o metacrilato de acetoacetoxietilo.

Un grupo más de monómeros auxiliares consiste en monómeros que contienen grupos silano, por ejemplo viniltrialcoxisilanos, tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, alquilvinildialcoxisilanos o (met)acriloxialquiltrialcoxisilanos, por ejemplo (met)acriloxietiltrimetoxisilano o (met)acriloxipropiltrimetoxisilano.

Un grupo adicional de monómeros auxiliares consiste en monómeros que contienen grupos epoxi, tales como, por ejemplo, alil-glicidil-éter, metacril-glicidil-éter, monoepóxidos de butadieno, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 8-hidroxi-6,7-epoxi-1-octeno, 8-acetoxi-6,7-epoxi-1-octeno, N-(2,3-epoxi)-propilacrilamida, N-(2,3-epoxi)propilmetacrilamida, 4-acrilamidofenil-glicidil-éter, 3-acrilamidofenil-glicidil-éter, 4-metacrilamidofenil-glicidil-éter, 3-metacrilamidofenil-glicidil-éter, N-glicidoximetilacrilamida, N-glicidoxipropilmetacrilamida, N-glicidoxietilacrilamida, N-glicidoxietilmetacrilamida, N-glicidoxipropilacrilamida, N-glicidoxipropilmetacrilamida, N-glicidoxibutilacrilamida, N-glicidoxibutilmetacrilamida, 4-acrilamidometil-2,5-dimetilfenilglicidil-éter, 4-metacrilamidometil-2,5-dimetilfenil-glicidil-éter, cloruro de acrilamidopropildimetil-(2,3-epoxi)propil-amonio, cloruro de metacrilamidopropildimetil-(2,3-epoxi)propil-amonio y metacrilato de glicidilo.

Además del copolímero, las dispersiones acuosas preferidas según la invención preferiblemente contienen coloides protectores. Así, se refiere a compuestos poliméricos que están presentes durante la polimerización en emulsión y estabilizan la dispersión.

Coloides protectores adecuados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, polialquilenglicoles, sales de metal alcalino de ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos, derivados de celulosa, almidón y gelatina o polímeros derivados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, metilvinil-éter, estireno, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y/o ácido 4-estirenosulfónico y las sales de metal alcalino de los mismos, aunque también polímeros derivados de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas que tienen grupos amino. Una descripción detallada de coloides protectores adecuados adicionales se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

Si los coloides protectores son alcohol polivinílico, en particular será alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis del 60-100 % mol, preferiblemente del 70 al 98% mol, y viscosidades de la solución acuosa al 4% en peso de a 20°C desde 2 hasta 70 mPa*s o se usan mezclas de estos tipos. Además del alcohol polivinílico "homopolimérico", es decir el alcohol polivinílico que consiste solo en alcohol vinílico y grupos de acetato de vinilo residuales, se pueden usar alcoholes polivinílicos copoliméricos o funcionalizados, por ejemplo productos de reacción de alcohol polivinílico con diceteno o con tipos alcoholes polivinílicos que llevan grupos carboxilo, grupos tiol, grupos formamida, grupos amino, grupos arilamino, grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos fosfonato, grupos de amonio cuaternario y otros grupos funcionales.

Los coloides protectores que pueden formar enlaces complejos o coordinados con un grupo de compuestos seleccionados del grupo que comprende las sales ácidas de metales o sales o ácidos de oxoaniones, en particular cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de titanio u oxiclورو de zirconio, o ácido fosfórico o ácido bórico se usan de manera particularmente preferida en las dispersiones acuosas.

Dichos estabilizadores poliméricos se pueden añadir a las dispersiones acuosas opcionalmente también durante o después de la polimerización.

En base al contenido de sólidos de las dispersiones acuosas, la proporción de los coloides protectores poliméricos es preferiblemente del 1 al 35% en peso, en particular desde el 2 hasta el 20% en peso.

Además o en lugar de los coloides protectores, la dispersión acuosa también se puede estabilizar con emulsionantes. Así, estos pueden ser agentes de humectantes iónicos, preferiblemente aniónicos, o en particular no iónicos. Una lista de emulsionantes adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. XIV/I, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192-208.

La proporción de los emulsionantes puede ser de hasta el 10% en peso, en base al contenido de sólidos de la dispersión acuosa. Los emulsionantes pueden estar presentes ya durante la polimerización y/o se pueden añadir posteriormente.

Se prefieren las dispersiones acuosas que contienen coloides protectores y posiblemente hasta el 2% en peso, en base al contenido de sólidos de la dispersión de polímero, de emulsionantes iónicos y/o no iónicos.

El polímero y/o el coloide protector y/o el emulsionante pueden presentar grupos reticulables con aldehídos. Estos son, por ejemplo, grupos metileno activado, grupos amino, amido, ureido y en particular grupos hidroxilo.

Las dispersiones acuosas que tienen coloides protectores con grupos hidroxilo, en particular alcohol polivinílico y celulosas alquiladas, se usan de manera particularmente preferible.

Las dispersiones acuosas según la invención pueden contener aditivos habituales adicionales. Estos incluyen, por ejemplo, auxiliares de formación de película para reducir la temperatura de formación de película mínima ("reductores de MFT"), plastificantes, tampones, agentes para ajustar el pH, dispersantes, antiespumantes, rellenos, colorantes, pigmentos, agentes de acoplamiento de silano, espesantes, reguladores de viscosidad, disolventes y/o conservantes.

Un grupo de aditivos comprende agentes de reticulación externos, que se pueden encontrar en forma de bajo peso molecular o como resinas de reticulación. Estos pueden mejorar de forma adicional el efecto de mejora de la resistencia al agua en combinación con el agente de reticulación según la invención y por lo tanto se utilizan de modo particularmente preferible en las composiciones según la invención.

Como agentes de reticulación externos son adecuados, por ejemplo, resinas de fenol-formaldehído, resinas de resorcinol-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, imidazolidinonas o tioimidazolidinonas hidroximetil-sustituidas, pirimidinonas hidroximetil-sustituidas o triazinonas hidroximetil-sustituidas o glicolurilos o productos de auto-condensación de los mismos o condensados mezclados de dos o más de los compuestos mencionados, o una mezcla de dos o más de dichos compuestos. Se pueden mencionar a modo de ejemplo para este fin 1,3-bis(hidroximetil)-4-metoxi-4,5,5-trimetil-2-imidazolidinona,

N,N'-dimetilol-4-metoxi-5,5-dimetilpropilenurea, N,N',N'',N'''-tetrakis(hidroximetil)glicolurilo, 4,5-dihidroxi-1,3-bis(metoximetil)-2-imidazolidinona, 4,5-dihidroxi-1,3-bis(hidroximetil)imidazolidin-2-ona, tetrahydro-1,3-bis(hidroximetil)-4-metoxi-5,5-dimetilpirimidin-2(1H)-ona, 4,5-dihidroxi-1,3-dimetilol-2-imidazolidinona, 4,5-dihidroxi-1,3-dimetil-2-imidazolidinona, tetrahydro-1,3-bis(hidroximetil)-4-hidroxi-5,5-dimetil-(1H)-pirimidin-2-ona, (= 1,3-dimetilol-4-metoxi-5,5-dimetilpropilenurea), tetrahydro-1,3-bis(hidroximetil)-4-alcoxi-5,5-dimetil-(1H)-pirimidin-2-ona y N,N',N'',N'''-tetrakis(hidroximetil)glicolurilo. Las resinas completa o parcialmente eterificadas mencionadas en el documento EP-A 1 505 085 y en base a etilenureas, propilenureas, glioxaldureas, malondialdehidodureas metiloladas o combinaciones de las mismas son igualmente preferidas. Entre estos agentes de reticulación externos, aquellos que no tienen grupos hidroximetilo y por tanto no tienen fuente de formaldehído se utilizan de manera particularmente preferible.

Un grupo de aditivos adicional destacadamente adecuado comprende otros polialdehídos, tales como almidones de dialdehído u otros polialdehídos solubles en agua, y de manera similar los polialdehídos al menos parcialmente enmascarados del documento EP-A-686.682. Estos compuestos, en combinación con los copolímeros modificados según la invención, pueden contribuir a una mayor densidad de reticulación.

Un grupo sobresalientemente apropiado adicional de aditivos comprende derivados de polihidrazina, en particular los ejemplos mencionados en el documento EP-A-3.516.

Son particularmente preferidas las composiciones que de modo adicional contienen polialdehídos al menos parcialmente enmascarados o derivados de polihidrazina.

La dispersión acuosa según la invención preferiblemente tiene un valor de pH adecuado para eliminar el grupo bisulfito. Así, se puede referir a sistemas que se han ajustado a ácido o básico. En una forma de realización, las composiciones según la invención tienen un valor de pH ácido. Este intervalo de pH es preferiblemente desde 2 hasta 6, en particular desde 2,5 hasta 4,5. Se puede lograr fácilmente un valor de pH adecuado después de la polimerización en emulsión para la preparación de la dispersión acuosa o se puede establecer de manera posterior mediante la adición de compuestos ácidos. Para establecer el valor de pH en el intervalo ácido deseado, son adecuados los ácidos de Lewis y Brønsted orgánicos o inorgánicos. Los ácidos de Brønsted preferidos tienen un valor de pK_a de $< 2,5$, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido p-toluensulfónico, en particular ácido fosfórico. Como ácidos de Lewis son particularmente adecuados iones metálicos de sales ácidas que pueden formar complejos, en particular cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, oxiclورو de zirconio y sulfato de titanio, en particular las sales ácidas que tienen cationes polivalentes que pueden formar complejos, como se mencionan, por ejemplo, en los documentos DE-B 22 61 402; DE-C 26 20 738 y DE-A 39 42 628.

Este grupo de productos que consta de los agentes para ajustar el pH preferiblemente es capaz al mismo tiempo de formar enlaces coordinados o de formación de complejos con los coloides protectores de las dispersiones acuosas. En particular, son adecuadas para este propósito los iones metálicos de sales ácidas que pueden formar complejos, en particular cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, oxiclورو de zirconio y sulfato de titanio, en particular las sales ácidas que tienen cationes polivalentes que pueden formar complejos, como se mencionan, por ejemplo, en los documentos DE-B 22 61 402, DE-C 26 20 738 y DE-A 39 42 628.

Por tanto se prefieren las dispersiones acuosas que tienen un valor de pH desde 2 hasta 6, en particular desde 2,5 hasta 4,5.

El contenido de sólidos de las dispersiones acuosas según la invención es preferiblemente desde el 20 hasta el 70% en peso, en particular desde el 30 hasta el 65% en peso.

La producción de las dispersiones acuosas se puede realizar mediante los procedimientos de radicalaria continuos o discontinuos habituales.

La realización de una polimerización en emulsión acuosa de iniciación radicalaria de monómeros etilénicamente insaturados se ha descrito con frecuencia y por tanto la conoce bien el experto en la materia (véase, por ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, páginas 659 a 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, páginas 155 a 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2ª Edición, Vol. I, páginas 33 a 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, páginas 49 a 244, Ernest Bonn Ltd., Londres, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, páginas 135 a 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, páginas 1 a 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, páginas 1 a 160, Springer-Verlag, Berlín, 1969, y la patente DE-A 40 03 422). De modo habitual se realiza de tal manera que los monómeros etilénicamente insaturados se dispersan en un medio acuoso, con frecuencia con el uso concomitante de dispersantes, y se polimerizan por medio de al menos un iniciador de polimerización radicalaria.

Se utilizan aquí los sistemas iniciadores solubles en agua y/o liposolubles, tales como peroxodisulfatos, compuestos azo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos o peróxido de benzoilo. Estos se pueden utilizar por sí mismos o en combinación con compuestos reductores, tales como sales de Fe(II), piro-sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sulfito de sodio, ditionito de sodio, formaldehído-sulfoxilato de sodio, ácido ascórbico, como un sistema catalizador redox.

Los coloides protectores de polímeros y/o emulsionantes se pueden añadir antes o durante la polimerización. También es posible una adición posterior de estabilizadores poliméricos y/o de emulsionantes. Los aditivos destinados para la aplicación deseada se añaden después de forma opcional a la dispersión.

La formulación de las dispersiones acuosas preferidas según la invención se puede realizar en los aparatos que para este fin conoce el experto en la materia, por ejemplo, en tanques con agitación o mezcladores adecuados. El

mezclado de diferentes componentes poco antes de la aplicación por medio de, por ejemplo, pistolas nebulizadoras en línea o dispositivos similares, también es posible.

5 Las composiciones de copolímero según la invención se pueden procesar para dar productos que tienen resistencia al agua muy alta sin tener que tomar el riesgo de la formación de formaldehído.

10 Los copolímeros según la invención, en particular en forma de dispersiones acuosas, se usan, por ejemplo, como aglutinantes en preparaciones que sirven para el recubrimiento de sustratos de todo tipo. Estos incluyen, por ejemplo, capas de enlucido unidas con resinas sintéticas, adhesivos de baldosas, compuestos selladores y selladores de superficie, preferiblemente para elementos de construcción porosos, y lechadas de recubrimiento de papel, pinturas, tales como, por ejemplo, pinturas de emulsión, barnices de dispersión y veladuras, así como aglutinantes para materiales no tejidos, fibras de vidrio y rellenos de fibra.

15 Los copolímeros según la invención, en particular en forma de dispersiones acuosas, se usan de forma particularmente preferible como adhesivos para pegar cualquier sustrato.

Estos usos son asimismo objeto de la presente invención.

20 Los copolímeros según la invención, en particular en forma de dispersiones acuosas, se usan con particular preferencia para la adhesión de sustratos porosos o semiporosos o como un aglutinante para sustratos porosos y semiporosos.

25 Los copolímeros según la invención, en particular en forma de dispersiones acuosas, son específicamente adecuados para el uso como adhesivo resistente al agua, en particular para sustratos de celulosa, tales como madera, en particular madera maciza, o materiales y materias derivados de madera, por ejemplo chapas, madera contrachapada, madera laminada, madera en capas, madera laminada comprimida, tableros compuestos o materiales de fibra de madera, tales como tableros de fibra de madera porosos, permeables, duros o de densidad media (MDF) o tableros de fibra de madera decorativos recubiertos con plástico. Los copolímeros son adecuados para aplicación manual o mecánica así como, en particular, también para aplicaciones en las cuales las juntas de
30 adhesión se endurecen por medio de corrientes alternas de alta frecuencia.

Ejemplos generales de uso adicionales son la adhesión resistente al agua de papel, cartón, cartón corrugado, espuma, cemento, piel, materiales textiles o laminados comprimidos.

35 Otras aplicaciones están en los adhesivos para el sector de la construcción, como adhesivo de suelo, pared o techo, o como adhesivo de película de mueble o adhesivo de refuerzo de alfombra.

40 Áreas adicionales adecuadas están en aglutinantes resistentes al agua para tableros de fibra de madera o piel de fibra así como aglutinantes para materiales aislantes que comprenden fibras de papel o plásticas, y además en dispersiones de material de construcción resistentes al agua como un aglutinante para capas de enlucido o cemento.

45 Un campo de uso adicional para los copolímeros según la invención, en particular en forma de dispersiones acuosas, comprende aglutinantes para materiales textiles y no tejidos (las denominadas telas de diseño) así como en impresión de telas y como acabado textil.

Un campo de uso preferido consiste en el uso como un aglutinante para fibras de vidrio que se utilizan, por ejemplo, para reforzar baldosas plásticas, piezas moldeadas y como material aislante, o como un aglutinante para cerámica.

50 Un campo de uso preferido adicional consiste en el uso como un aglutinante para pinturas, en particular para pinturas de emulsión, barnices de dispersión y veladuras.

55 Las composiciones según la invención también se pueden emplear para producir polvos de dispersión redispersables. Estos se pueden producir de una manera conocida por sí misma mediante pulverización de las dispersiones acuosas.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención. Las partes y porcentajes establecidos en los ejemplos se refieren al peso, a menos de que se indique de otra manera.

60 **Ejemplo 1A:** Preparación de acrilato de 2-formiletilo según JP-A-60/72.954

65 Se introdujeron 159,6 g (2,85 mol) de acroleína (calidad > 95%, Fluka) junto con 100 mg de hidroquinona en un reactor de vidrio cilíndrico con capacidad de 3000 ml, provisto con un agitador y aparatos de dosificación. Posteriormente, se añadieron con agitación 1024 g (14,2 mol) de ácido acrílico (BASF AG) y después 66,6 g de Amberlyst A 21 (intercambiador iónico básico de Rohm & Haas). La mezcla se calentó hasta una temperatura interna de 50°C en un baño de agua, se agitó esta temperatura durante 10 horas y después se enfrió hasta temperatura ambiente. Para aislar el producto crudo, la mezcla de reacción enfriada se filtró sobre un filtro de pliegues y el filtrado

se evaporó en un evaporador rotatorio al vacío por chorro de agua a una temperatura del baño de 72°C hasta que ya que no pasó destilado. El residuo de evaporación se recogió en 400 ml de diclorometano y se agitó rápidamente 8 veces cada vez con 400 ml de solución de bicarbonato de sodio al 5% en un vaso de precipitados y se agitó después 2 veces con 400 ml de agua desionizada. La fase orgánica se secó sobre 20 g de sulfato de magnesio y el cloruro de metileno se evaporó después en un evaporador rotatorio. El residuo (35,8 g) se destiló al vacío. La fracción principal se obtuvo en el intervalo de ebullición de 79-81°C (P < 2 mm Hg).

Rendimiento: 12 g (3,3%, en base a la acroleína usada).

El espectro de IR del compuesto era idéntico al espectro publicado en el documento JP-A-60/72.954, en la página 4.

Ejemplo 1B: Preparación del aducto de bisulfito de acrilato de 2-formiletilo (FEA-BSA):

Se introdujeron 12 g (0,094 mol) de acrilato de 2-formiletilo en un matraz Erlenmeyer de 100 ml inertizado con nitrógeno, y se añadieron 0,076 g (0,5 mmol) de 1-fenil-3-pirazolidinona (como estabilizador). Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 5,34 g (0,028 mol) de metabisulfito de sodio en 117 ml de agua desionizada a la mezcla de reacción con buen mezclado y enfriamiento con agua (aproximadamente 20°C) durante 15 minutos. Después de la adición, se siguió con la agitación durante 10 minutos adicionales. Posteriormente, la mezcla de reacción se extrajo con 2 x aproximadamente 30 ml de acetato de etilo para recuperar el acrilato de 2-formiletilo no convertido (véase a continuación). Para precipitar el aducto, se añadieron primero 12 ml de etanol a la fase acuosa en un baño de hielo y se agitó hasta que precipitó el producto. Posteriormente, se añadieron aproximadamente 30 ml de acetato de etilo enfriado en un baño de hielo a la mezcla de reacción y se resuspendió el precipitado finamente cristalino. El producto se filtró sobre un filtro Nutsche, se lavó con el acetato de etilo restante y se secó en un horno de secado al vacío. Se obtuvieron 5,2 g (22,5%), en base al aldehído utilizado.

¹H-RMN (D₂O; TA; ppm): 6,45 H_{cis}H_{trans}C=CH- (dd, J = 17,4, 1,1 Hz, 1H), 6,22 H_{cis}H_{trans}C=CH- (dd, J = 17,4, 10,6 Hz, 1H), 6,00 H_{cis}H_{trans}C=CH- (dd, J = 10,6, 1,1 Hz, 1H), 4,56 HO-C(H)SO₃Na- (m, 1H), 4,38 -O-CH₂- (m, 2H), 2,38, 2,05 -CH_{A/B}-C(H)(OH)SO₃⁻ (m, 1H; m 1H).

¹³H-RMN (D₂O; TA; ppm): 171,1 -C(=O)-O-, 135,3 H₂C=, 130,2 =CH-, 83,5 -C(H)(OH)-SO₃⁻, 64,2 -O-CH₂-, 32,9 -CH₂-C(H)(OH)SO₃⁻

IR (KBr, cm⁻¹): 3416 br. s, 2964 w, 1726 s, 1636 m, 1619 w, 1412 m, 1299 m, 1199 s, 1123 m, 1044 s, 987 m, 812 m, 635 m, 585 m, 536 m, 436 w.

Ejemplo 2A: Preparación de acrilato de 3-formilpropilo mediante oxidación de monoacrilato de butanodiol

La reacción descrita a continuación se llevó a cabo según de P. L. Anelli, F. Montanari, S. Quici; Organic Syntheses, Coll. Vol. 8, 367 (1993); Vol. 69, 212 (1990).

Se pesaron 96,1 g (0,667 mol) de monoacrilato de butanodiol (producto comercial de BASF AG) y 1,17 g (7,51 mmol) de TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido) en un matraz de fondo redondeado, de tres cuellos, de 2 l con agitador magnético y termómetro interno y se disolvieron en 340 g de cloruro de metileno. Se añadió al mismo una solución de 8,94 g (75,1 mmol) de KBr en 37,5 ml de agua desionizada y se enfrió hasta 0-10°C por medio de un aparato de enfriamiento efectivo y adecuado con mezclado completo. En un recipiente separado se diluyeron 614 g (aproximadamente 0,825 mol) de una solución acuosa de hipoclorito de sodio aproximadamente al 10% con 200 ml de agua desionizada y se ajustó a pH 9 con 25,5 g (0,304 mol) de bicarbonato de sodio (el pH se verificará utilizando un aparato de medición adecuado; la cantidad requerida de bicarbonato de sodio puede diferir dependiendo de la solución de hipoclorito de sodio usada) y después se añadió gota a gota a la mezcla de reacción mediante un embudo de adición durante 15-20 minutos. La temperatura se mantuvo en lo posible (enfriamiento) un poco por encima de 0°C y no debía exceder de 15°C. Después de completar la adición, se siguió la agitación durante 3 minutos adicionales. Al término de la reacción, la fase orgánica y la fase acuosa se separaron una de la otra tan rápido como fue posible y la fase acuosa se extrajo con 260 g de cloruro de metileno. Las fases orgánicas combinadas se lavaron después sucesivamente con una solución de 2,40 g (14,5 mmol) de yoduro de potasio en 150 ml de ácido clorhídrico acuoso al 10%, una solución de 9,9 g (62,6 mmol) de tiosulfato de sodio en 90 ml de agua, 2 x 150 ml de una solución de bicarbonato de sodio al 10% en agua desionizada y finalmente con 150 ml de agua desionizada. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y el solvente se eliminó después en un evaporador rotatorio. Se obtuvieron 89 g de producto crudo.

Aproximadamente el 6% mol de monoacrilato de butanodiol y aproximadamente 1% mol de un hemiacetal de acrilato de 3-formilpropilo y monoacrilato de butanodiol estaban aún presentes como impurezas principales en el producto crudo. Sin embargo, el producto crudo se puede utilizar sin purificación adicional para la preparación del aducto de bisulfito.

¹H-RMN (CDCl₃; TA; ppm): 9,80 -CH=O (t, J = 1,2 Hz, 1H), 6,39 H_{cis}H_{trans}C=CH- (dd, J = 17,5, 1,5 Hz, 1H), 6,11 H_{cis}H_{trans}C=CH- (dd, J = 17,5, 10,5 Hz, 1H), 5,84 H_{cis}H_{trans}C=CH- (dd, J = 10,5, 1,5 Hz, 1H), 4,20 -O-CH₂- (t, J = 6,5 Hz, 2H), 2,57 -CH₂-CH=O (td, J = 7,0, 1,2 Hz, 2H), 2,03 -CH₂-CH₂-CH₂- (tt, J = 7,0, 6,5 Hz, 2H).

5 ¹³H-RMN (CDCl₃; TA; ppm): 201,1 -CH=O, 166,0 -C(=O)-O-, 130,9 H₂C=, 128,3 =CH-, 63,5 -O-CH₂-, 40,5 -CH₂-CH=O, 21,4 -CH₂-CH₂-CH₂-.

IR (película de KBr, cm⁻¹): 3107 w, 3039 w, 2962 m, 2900 m, 2832 m, 2728 m, 1724 s, 1636 m, 1620 m, 1457 m, 1442 m, 1410 s, 1297 s, 1273 s, 1192 s, 1063 s, 986 s, 811 s, 667 w.

10

Ejemplo 2B: Aducto de bisulfito de acrilato de 3-formilpropil (FPA-BSA):

Se introdujeron 133 g (0,93 mol) de acrilato de 3-formilpropilo en un matraz de 2 cuellos de 250 ml inertizado con nitrógeno, y se añadieron 0,76 g (4,7 mmol) de 1-fenil-3-pirazolidinona (como estabilizador). Posteriormente, se añadió gota a gota una disolución de 53,2 g (0,28 mol) de metabisulfito de sodio en 117 ml de agua desionizada a la mezcla de reacción con mezclado completo y enfriamiento con agua (aproximadamente 20°C) durante 15 minutos. Al terminar la adición, se siguió con la agitación durante 10 minutos adicionales. Posteriormente, la mezcla de reacción se extrajo con 2 x aproximadamente 100 ml de acetato de etilo para recuperar el acrilato de 3-formilpropilo no convertido (véase a continuación). Posteriormente, se añadieron 100 ml de etanol a la fase acuosa en un baño de hielo y se agitó hasta que cristalizó el producto. Después, se añadieron aproximadamente 500 ml de acetato de etilo previamente enfriado a la pasta cristalina también en un baño de hielo y se resuspendió y después se filtró. La torta de filtración que comprende acrilato de 3-formilpropilo se lavó con 2 x 300 ml de acetato de etilo y se secó. Se obtuvieron 82 g (36%, en base al aldehído; 60%, en base al metabisulfito de sodio).

20

25

Para recuperar el acrilato de 3-formilpropilo no convertido, la fase de acetato de etilo se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y el cloruro de metileno se eliminó al vacío. El material reciclado aún contenía impurezas desconocidas aunque se pudo utilizar sin problemas como una mezcla 50/50 con aldehído fresco para la preparación del aducto de bisulfito de acrilato de 3-formilpropilo.

30

¹H-RMN (d₆-DMSO; TA; ppm): 6,32 H_{cis}H_{trans}C=CH- (dd, J = 17,3, 1,6 Hz, 1H), 6,17 H_{cis}H_{trans}C=CH- (dd, J = 17,3, 10,3 Hz, 1H), 5,93 H_{cis}H_{trans}C=CH- (dd, J = 10,3, 1,6 Hz, 1H), 5,23 HO-C(H)SO₃⁻ (d, J = 5,7 Hz, 1H), 4,10 -O-CH₂- (m, 2H), 3,82 HO-C(H)SO₃Na- (m, 1H), 1,80 -CH₂-CH₂-CH₂- (m, 2H), 1,65, 1,52 -CH_{A/B}-C(H)(OH)SO₃⁻ (m, 1H; m 1H).

35

¹³H-RMN (d₆-DMSO; TA; ppm): 169,3 -C(=O)-O-, 131,3 H₂C=, 128,3 =CH-, 82,3 -C(H)(OH)-SO₃⁻, 64,1 -O-CH₂-, 28,0/24,8 -CH₂-CH₂- C(H)(OH)SO₃⁻

IR (KBr, cm⁻¹): 3352 br. s, 3040 w, 2960 m, 2902 w, 1729 s, 1634 m, 1620 w, 1467 m, 1409 s, 1390 m, 1362 m, 1296 s, 1272 s, 1246 s, 1230 s, 1212 s, 1189 s, 1168 s, 1151 s, 1122 m, 1098 m, 1046 s, 986 s, 885 w, 809 m, 765 w, 675 m, 632 s.

40

Polimerizaciones con los aductos de bisulfito FEA-BSA y FPA-BSA

Todas las medidas de cantidades en "partes" se entienden como masa de la sustancia respectiva, con base a la masa del acetato de vinilo usado.

45

Método General: Se preparó una solución de 10 partes de alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de hidrólisis del 88 % mol y una viscosidad de la solución al 4% en peso a 20°C de 18 mPas en 88 partes en peso de agua desionizada en un reactor de tanque de vidrio con agitación provisto con agitador de ancla, dispositivos de alimentación, condensador de reflujo, y camisa de calefacción y enfriamiento. Después de la adición de 0,09 partes de antiespumante Agitan® 280 (Münzing-Chemie) y 0,1 partes de acetato de sodio, se emulsionaron 8,8 partes de un total de 100 partes de acetato de vinilo. Se aumentó la temperatura interna hasta 60°C y se inició la polimerización mediante la adición de una disolución de 0,02 partes de persulfato de amonio en 0,66 partes de agua desionizada.

50

55

Después de iniciar la reacción, se dosificaron en el curso de tres horas 91,2 partes de acetato de vinilo, una disolución de 0,03 partes de persulfato de amonio en 2,5 partes de agua desionizada y una disolución de los comonomeros funcionales mencionados en la tabla 1 en 2,5 partes de agua desionizada de manera uniforme dentro de un lote de polimerización en tres alimentaciones separadas. La temperatura de la camisa se controló de modo que la polimerización tuviera lugar a una temperatura interna de aumento lento desde 68°C al inicio hasta aproximadamente 80°C al final de la dosificación.

60

Después de terminar la dosificación, se añadió una disolución de 0,01 partes de persulfato de amonio en 0,5 partes de agua desionizada y se realizó la post-polimerización durante alrededor de una hora a 80°C.

65

En el caso de los ejemplos 3 y C1, la post-polimerización se efectuó con disoluciones de 0,04 partes de Trigonox AW 70 (de Akzo, hidroperóxido de terc-butilo) en 0,15 partes de agua y 0,07 partes de ácido ascórbico en 0,5 partes

de agua a 80°C y 75°C, respectivamente, para la desmonomerización. En los ejemplos 4-7, la desmonomerización se efectuó con disoluciones de 0,08 partes de metabisulfito de sodio en 0,5 partes de agua desionizada y 0,05 partes de persulfato de amonio en 0,5 partes de agua desionizada a 80°C/75°C. Además, en estos ejemplos, en cada caso se agitaron a temperatura ambiente las disoluciones de 0,2 partes de metabisulfito de sodio en 2 partes de agua desionizada para estabilizar. Se obtuvieron así las dispersiones que tienen contenidos de sólidos entre el 51 y el 53%. Las viscosidades de los productos obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Para la prueba como adhesivo de madera, los productos se modificaron en cada caso con 2 partes de acetato de butildiglicol, 0,025 partes de antiespumante Agitan® 305 (Münzing-Chemie) y 5 partes en peso de una disolución de cloruro de aluminio acuosa al 28%.

La prueba de las dispersiones formuladas se efectuó en muestras de prueba de madera de haya según el estándar de prueba DIN EN 204/D3. En esta prueba, se revisó la resistencia de la película adhesiva a la exposición al agua fría durante cuatro días. Sin el uso de monómeros de reticulación, la película de adhesivo no tendría resistencia al agua en absoluto, es decir, las muestras de prueba se separarían durante el almacenamiento. Además de la información básica acerca del carácter específico de uso de los productos en la aplicación seleccionada, la prueba brinda también al mismo tiempo información acerca de la densidad de reticulación en la película, ya que los valores de la resistencia adhesiva en húmedo disminuyen con la expansión creciente de la película y capacidad de reemulsión, que se reducen eficazmente mediante la reticulación. Esto también se infiere a partir de las absorciones de agua de las películas puras, que se determinaron a través de un método común (véase el documento EP-B 1 458 774, página 8). El pegado y prueba se llevaron a cabo teniendo en cuenta las siguientes características:

Tabla 1. Parámetros de unión adhesiva estándar

Aplicación de pegamento	150±20 g/m ² (aplicación en ambos lados)
Tiempo de presión	2 horas
Presión de unión	0,7 N/mm ²
Número de muestras de prueba por secuencia de prueba	20
Prueba tras secuencia de almacenamiento según DIN EN 204 D3/3; prueba inmediata	7 días en condiciones climáticas estándar 4 días en agua fría
Temperatura de prueba	23±2°C
Velocidad de avance	50 mm/min
Resistencia a la rotura requerida	≥ 2 N/mm ²

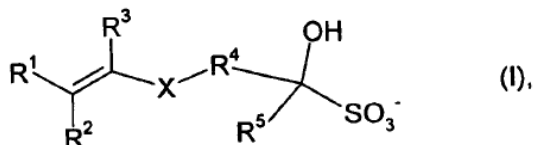
En la tabla 2 se muestran los resultados de las polimerizaciones y los resultados de la prueba de uso específico. En el caso del ejemplo comparativo C1, se llevó a cabo una polimerización con el monómero de reticulación habitual N-metilolacrilamida para comparar. Para este propósito, se utilizó un producto comercialmente disponible al 48% de S.N.F. Floerger. La cantidad indicada en la tabla se refiere a la sustancia activa. En los ejemplos 3 y 4, se utilizaron cantidades de monómeros de aducto de bisulfito que son el equivalente molar de esta cantidad a fin de permitir una comparación directa de la eficiencia de reticulación. Todas las formulaciones de las dispersiones de ejemplo según la invención dan una película sin reemulsión. El efecto de reticulación observado es suficiente para cumplir de manera segura con el estándar de prueba seleccionado. Se puede ver que, en el caso de reemplazo equimolar de N-metilolacrilamida por los monómeros nuevos, la eficiencia es comparable o, como en el caso de FPA-BSA, es incluso mejor. El formaldehído no es introducido por los productos ni se forma durante la reticulación.

Tabla 2 - Datos de los experimentos de polimerización y pruebas

Ejemplo	Monómero de reticulación	Cantidad usada (de 100 partes de acetato de vinilo)	Viscosidad Brookfield RVT, 23°C [mPa*s]	Absorción de agua de la película [%] tras la formulación	Resistencia adhesiva húmeda en madera de haya según EN 204 D3/3 [N/mm ²] tras la formulación
3	FEA-BSA	0,88	11.600	27	2,6
4	FPA-BSA	0,93	120.000	14	7,0
5	FPA-BSA	0,7	41.000	22	3,9
6	FPA-BSA	0,47	26.400	32	2,6
7	FPA-BSA	0,23	19.950	35	1,5
C1	NMA	0,38	28.750	-	2,3

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero derivado de al menos un monómero en forma de ácido o de sal, que contiene un anión de la fórmula (I) y uno o más cationes para producir electroneutralidad, y al menos un monómero adicional que puede experimentar copolimerización radicalaria con los mismos



en donde

R^1 y R^2 representan independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, $-\text{COOR}^5$, $-\text{COO}^- \text{cat}^+$ o $-\text{CON}(\text{R}^6\text{R}^7)$,

R^6 y R^7 son independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo o arilo,

cat^+ representa un catión monovalente y

uno de los residuos R^1 o R^2 también puede representar un grupo $-\text{X}-\text{R}^4-\text{CR}^5(\text{OH})(\text{SO}_3^-)$,

en donde cat^+ es un catión monovalente y X , R^4 y R^5 tienen uno de los significados posteriormente mencionados,

R^3 representa hidrógeno, alquilo o arilo,

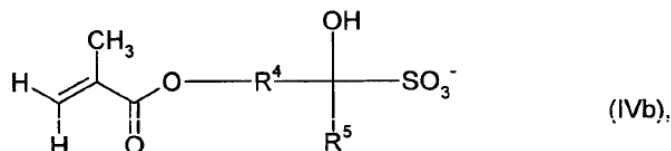
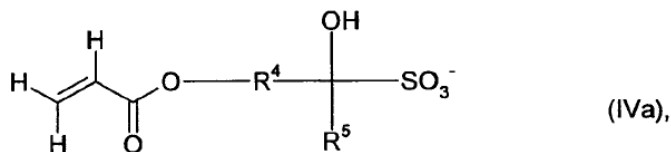
X se elige del grupo enlace directo C-C, -O-, $-\text{CH}_2\text{-O-}$, $\text{CH}_2\text{-NR}^8$ -, $-\text{COO-}$ o $-\text{CONR}^8$,

R^8 = representa hidrógeno, alquilo o arilo,

R^4 representa alquileno, polioxialquileno, cicloalquileno o arileno, y

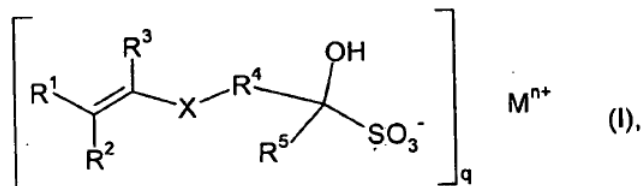
R^5 representa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo.

2. El copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado en que** R^1 , R^2 y R^3 , independientemente entre sí, pueden ser hidrógeno o metilo y uno de los residuos R^1 o R^2 puede representar $-\text{COOR}^{5a}$ o $-\text{COO}^- \text{cat}^+$, en donde R^{5a} es hidrogeno o alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$.
3. El copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado en que** R^4 representa alquileno o polioxialquileno, preferiblemente alquileno de $\text{C}_1\text{-C}_6$ sin sustituir, y muy especialmente preferido alquileno $\text{C}_1\text{-C}_4$ sin sustituir.
4. El copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado en que**, los cationes para producir la electroneutralidad se seleccionan del grupo de cationes mono- a tetravalentes, preferiblemente de hidrógeno, de amonio o de iones metálicos de mono- a tetravalentes.
5. El copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado en que**, el anión de fórmula (I) es un anión de fórmula (IVa) o (IVb)



en donde R^4 y R^5 tienen los significados que se han definido en la reivindicación 1.

6. El copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado en que** el otro monómero copolimerizable por polimerización radicalaria se selecciona del grupo de alfa-olefinas, hidrocarburos alifáticos con o dos más dobles enlaces conjugados, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados y/o alquenilaromáticos.
7. El copolímero según la reivindicación 6, **caracterizado en que** el copolímero contiene unidades estructurales derivadas de etileno, propileno, estireno, acrilato, metacrilato, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, butadieno o mezclas de dos o más de estos monómeros, así como hasta el 10% en peso de unidades estructurales derivadas del monómero de fórmula (I), basado en los monómeros totales.
8. Una composición que contiene un copolímero según la reivindicación 1 en forma de una dispersión acuosa.
9. La composición según la reivindicación 8, **caracterizada en que** esta contiene al menos un polialdehído o al menos una polihidracina.
10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, **caracterizada en que** contiene al menos un polialdehído al menos parcialmente enmascarado.
11. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizada en que** contiene ácidos de Lewis en forma de iones metálicos de sales ácidas que pueden formar complejos, especialmente cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, oxiclورو de zirconio y sulfato de titanio, y muy especialmente las sales ácidas con cationes polivalentes que pueden formar complejos.
12. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizada en que** tiene un valor de pH desde 2,5 hasta 4,5.
13. Una composición curada obtenible mediante aplicación y secado de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12.
14. Un compuesto en forma de ácido o de sal que contiene un anión de fórmula (I) y uno o más cationes para producir electroneutralidad



en donde

R^1 y R^2 representan independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, $-\text{COOR}^5$, $-\text{COO}^-\text{cat}^+$ o $-\text{CON}(\text{R}^6\text{R}^7)$,

R^6 y R^7 son independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo o arilo,

cat⁺ representa un catión monovalente y

uno de los residuos R¹ o R² también puede representar un grupo -X-R⁴-CR⁵(OH)(SO₃⁻),

en donde X, R⁴ y R⁵ tienen uno de los significados posteriormente mencionados,

R³ representa hidrógeno, alquilo o arilo,

X se elige del grupo enlace directo C-C, -O-, -CH₂-O-, CH₂-NR⁸-, -COO- o -CONR⁸,

R⁸ = representa hidrógeno, alquilo o arilo,

R⁴ representa alquileo, polioxialquileo, cicloalquileo o arileno, y

R⁵ representa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo.

15. 15. Uso de la composición según cualquiera de la reivindicaciones 8 a 12 como aglutinante en preparaciones para el recubrimiento de sustratos, como por ejemplo, en capas de enlucido unidas con resinas sintéticas, adhesivos de baldosas, compuestos selladores y selladores de superficie, lechadas de recubrimiento de papel, pinturas, como aglutinantes para materiales no tejidos, fibras de vidrio y rellenos de fibra, como adhesivos para pegar cualquier sustrato, preferiblemente sustratos porosos y semiporosos, como papel, cartón, cartón corrugado, espuma, cemento, piel, materiales textiles o laminados comprimidos, como adhesivos para el sector de la construcción, especialmente como adhesivo de suelo, pared o techo, o como adhesivo de película de mueble o adhesivo de refuerzo de alfombra, como un adhesivo para la unión de sustratos de celulosa, en particular madera maciza, o materiales y materias derivados de madera, en particular chapas, madera contrachapada, madera laminada, madera en capas, madera laminada comprimida, tableros compuestos, materiales de fibra de madera, o tableros de fibra de madera decorativos recubiertos con plástico, como aglutinante para tableros de fibra de madera o piel de fibra así como aglutinante para materiales aislantes de fibras de papel o plásticas, o como aglutinante para enlucido o cemento, como aglutinante para superficies textiles, en particular para materiales no tejidos así como en impresión textil y como acabado textil, como aglutinante para fibras de vidrio o como aglutinante para cerámica, como aglutinante para pinturas, en particular para pinturas en emulsión, barnices en dispersión y veladuras, o para producir polvos de dispersión redispersables.