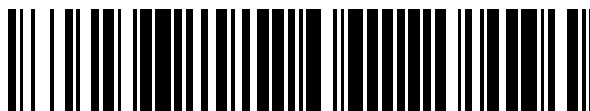


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 967**

51 Int. Cl.:

C08F 220/34 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2010 E 10719349 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2432807**

54 Título: **Copolímeros de asociación hidrófoba**

30 Prioridad:

20.05.2009 EP 09160799

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**REICHENBACH-KLINKE, ROLAND;
PFEUFFER, THOMAS;
SCHMIDT, KATI;
OSTROWSKI, THOMAS;
LEYRER, REINHOLD, J.;
FOGEL, YULIA;
FRIEDRICH, STEFAN;
GAEBERLEIN, PETER;
ORLEANS, ANDREA;
SCHUHBECK, MANFRED;
GUZMANN, MARCUS;
RÖSCH, MARKUS y
LANGLOTZ, BJÖRN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 448 967 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

Copolímeros de asociación hidrófoba

La presente invención se refiere a copolímeros de asociación hidrófoba, solubles en agua, que contienen novedosos monómeros de asociación hidrófoba. Los monómeros comprenden un grupo etilénicamente insaturado, así como un grupo poliéter con estructura de bloque formado de un bloque de polialquileno hidrófilo, que se compone esencialmente de grupos de óxido de etileno, y un bloque de poli(óxido de alquileno) hidrófobo terminal, que se compone de óxidos de alquileno con por lo menos 4 átomos de carbono, preferentemente, por lo menos 5 átomos de carbono.

Polímeros solubles en agua de efecto espesante se usan en numerosos campos de la técnica, por ejemplo, en el campo de la cosmética, en alimentos, para la producción de agentes de limpieza, tintas de impresión, pinturas de dispersión o en la extracción de petróleo.

Se conocen muchas clases químicas diferentes de polímeros que pueden usarse como espesantes. Una clase importante de polímeros de efecto espesante son los denominados polímeros de asociación hidrófoba. Por ello entiende el experto polímeros solubles en agua que presentan grupos hidrófobos laterales o terminales, tales como por ejemplo cadenas de alquilo más largas. En solución acuosa tales grupos hidrófobos pueden asociarse entre sí o con otras sustancias que presentan grupos hidrófobos. De esta manera se forma una red asociativa por la cual se espesa el medio.

Los documentos EP 705 854 A1, DE 100 37 629 A1 y DE 10 2004 032 304 A1 divulgan copolímeros de asociación hidrófoba, solubles en agua, y su uso, por ejemplo, en el campo de la química de construcción. Los copolímeros descritos comprenden monómeros ácidos, tales como por ejemplo, ácido acrílico, ácido vinilsulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, monómeros básicos, tales como acrilamida, dimetilacrilamida o monómeros que comprenden grupos catiónicos, tales como por ejemplo, monómeros que presentan grupos amonio. Tales monómeros confieren a los polímeros la solubilidad en agua. Los copolímeros contienen como monómeros de asociación hidrófoba en cada caso monómeros del siguiente tipo: $H_2C=C(R^X)-COO-(CH_2-CH_2-O)_q-$ R^Y o también $H_2C=C(R^X)-O-(CH_2-CH_2-O)_q-R^Y$ en los que R^X representa típicamente H o CH_3 y R^Y representa un resto de hidrocarburo más grande, normalmente restos de hidrocarburo con 8 a 40 átomos de carbono. En las publicaciones se mencionan, por ejemplo, grupos alquilo más largos o también un grupo trisestirilfenilo.

Otra clase importante de copolímeros de asociación hidrófoba son las dispersiones solubles en álcali, tal como se divulgan, por ejemplo, en el documento EP 13 836 A1 o el documento WO 2009/019225. Tales dispersiones comprenden por un lado monómeros ácidos, especialmente, ácido acrílico, los monómeros de asociación hidrófoba ya mencionados, así como monómeros no hidrófilos, como por ejemplo, acrilatos de alquilo. Tales copolímeros se encuentran en el intervalo de pH ácido como dispersión, pero en el intervalo de pH alcalino forman una solución y desarrollan de esta forma su efecto espesante.

Polímeros que presentan bloques de poli(óxido de etileno), bloques de óxidos de alquileno superiores, así como, adicionalmente, grupos etilénicamente insaturados, también se conocen de otros campos de la técnica.

El documento WO 2004/044035 A1 divulga copolímeros de bloque de polioxialquileno con un bloque de poli(óxido de estireno) que pueden usarse como emulsionantes para preparar dispersiones. En los ejemplos se divulgan compuestos en los que se dotan alcohol alílico o hidroxibutilviniléter, en primer lugar, con un grupo de poli(óxido de estireno) y luego con un grupo de poli(óxido de etileno) como grupo terminal. El grupo terminal puede funcionalizarse, opcionalmente, ulteriormente por ejemplo, con grupos ácidos. El copolímero de bloque descrito se usa para preparar dispersiones de estireno-acrilato.

El documento WO 2004/026468 A1 divulga copolímeros de bloque formados por un bloque de óxido de alquileno, un bloque de glicidiléteres, así como un bloque de óxido de alquileno, presentando los copolímeros de bloque un grupo de cabeza etilénicamente insaturado. El grupo terminal puede estar adicionalmente funcionalizado con grupos ácidos. Los copolímeros de bloque se usan como emulsionantes polimerizables. El uso para la preparación de copolímeros de asociación hidrófoba, solubles en agua no se menciona.

El documento EP 1 069 139 A2 divulga dispersiones acuosas que se obtienen polimerizando compuestos etilénicamente insaturados solubles en agua en presencia de un alil o vinil éter. Los alil o vinil éteres presentan un grupo de poli(óxido de alquileno), que se forma a partir de óxidos de alquileno C_2 a C_4 , debiendo de estar presentes forzosamente unidades de óxido de etileno. Las unidades de óxido de alquileno pueden estar dispuestas en forma estadística o como bloques, y el grupo de poli(óxido de alquileno) puede presentar un grupo H o un grupo C_1 a C_4 como grupo terminal. En los ejemplos se mencionan concretamente poli(óxido de etileno)-b-óxido de polipropileno-monobutilvinil éter.

El documento JP 2001-199751 A divulga la preparación de un dispersante para cemento. En este proceso se copolimeriza anhídrido de ácido maleico con un macromonómero. El macromonómero es un copolímero de bloque de polioxialquileno formado por un bloque de poli(óxido de etileno) y un bloque de un óxido de alquileno seleccionado del grupo de óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno, estando los grupos OH

terminales eterificados con un grupo alqueno C₂ a C₅ o con un grupo alquilo C₁ a C₅.

El documento JP 2000-119699 A divulga un coadyuvante para el destintado en el tratamiento posterior de papel viejo. Para tal fin, se usa un copolímero de bloque de polioxilalqueno que presenta un grupo terminal alquilo o alqueno C₈ a C₂₄ que está unido con un bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, un bloque de poli(óxido de etileno), así como un bloque de óxido de propileno u óxidos de alqueno superiores. La preparación de polímeros partiendo de estos copolímeros de bloque no se describe.

El documento DE 39 25 220 C1 divulga copolímeros que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión, que pueden usarse como espesantes. Los copolímeros contienen, además de ácido (met)acrílico y otros monómeros de vinilo no iónicos, macromonómeros que presentan grupos alcoxi a base de alquil éteres.

El documento EP 1 069 139 A2 divulga la preparación de dispersiones acuosas mediante polimerización de monómeros olefinicamente insaturados, insolubles en agua, en presencia de alil o vinil éteres alcoxilados, solubles en agua. Los últimos monómeros sirven como emulsionantes y coloides protectores para la preparación de dispersiones acuosas a partir de los monómeros insolubles en agua.

Es sabido usar los copolímeros de asociación hidrófoba en el campo de la extracción de petróleo, especialmente, para la extracción terciaria de petróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR). Detalles acerca del uso de copolímeros de asociación hidrófoba para la extracción terciaria de petróleo se describen, por ejemplo, en el artículo sinóptico de Taylor, K.C. y Nasr-El-Din, HA en J. Petr. Sci. Eng. 1998, 19, 265-280.

A las técnicas de la extracción terciaria de petróleo pertenece la llamada "inyección de polímeros". Un yacimiento de petróleo no es un "lago de petróleo" subterráneo, sino que el petróleo está fijado en pequeñísimos poros de la roca que contiene petróleo. El diámetro de las cavidades en la formación asciende, generalmente, a solamente unos pocos micrómetros. Para la inyección de los polímeros se inyecta a través de taladros de inyección una solución acuosa de un polímero de efecto espesante en un yacimiento de petróleo. Por la inyección bajo presión de la solución polimérica se empuja el petróleo a través de las llamadas cavidades en la formación partiendo de la perforación de inyección en dirección del pozo de producción, y se extrae el petróleo por el pozo de producción. Importante en este uso es que la solución acuosa de polímero no contenga ninguna partícula de gel. Ya pequeñas partículas de gel con dimensiones en la región micrométrica pueden obstruir los finos poros en la formación y parar con ello la extracción del petróleo. Por lo tanto los copolímeros de asociación hidrófoba usados en la extracción terciaria de petróleo deberían presentar una porción lo más ínfima posible de partículas de gel.

Los monómeros mencionados anteriormente de H₂C=C(R^x)-COO-(-CH₂-CH₂-O)_q-R^y y H₂C=C(R^x)-O-(-CH₂-CH₂-O)_q-R^y suelen prepararse mediante un proceso de dos etapas. En una primera etapa se etoxila un alcohol R-OH, obteniendo un alcohol etoxilado de la fórmula general HO-(-CH₂-CH₂-O)_q-R^y.

Este puede transformarse en una segunda etapa con anhídrido de ácido (met)acrílico o acetileno en los mencionados monómeros. Como producto secundario de la primera etapa (es decir, la etoxilación del alcohol) se generan reducidas cantidades de poli(óxido de etileno) HO-(-CH₂-CH₂-O)_q-H. En la segunda etapa se pueden formar a partir de estas moléculas difuncionales H₂C=C(R^x)-COO-(-CH₂-CH₂-O)_q-OC-C(R^x)=CH₂ o H₂C=C(R^x)-O-(-CH₂-CH₂-O)_q-C(R^x)=CH₂. Ya que una purificación resulta muy complicada, generalmente, no se separan estos productos secundarios. Tales moléculas difuncionales tienen efecto reticulante por lo que en el curso de la polimerización generan productos reticulados. Por esta razón presentan los polímeros formados forzosamente porciones de gel, que son sumamente molestos cuando se usan los polímeros para la EOR. Adicionalmente, por razones económicas es deseable proveer un proceso lo más sencillo posible para la preparación de los monómeros.

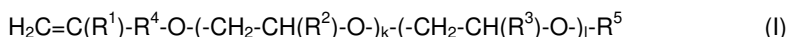
Por lo tanto, la presente invención tiene por objetivo proporcionar copolímeros de asociación hidrófoba con reducidos porcentajes de gel. Adicionalmente, los copolímeros deberían poder prepararse de manera más económica que hasta el momento.

Por consiguiente, se encontraron copolímeros de asociación hidrófoba, solubles en agua, que comprenden por lo menos los siguientes monómeros:

(a) del 0,1 al 20 % en peso de por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado, de asociación hidrófoba (a), así como

(b) del 25 % en peso al 99,9 % en peso de por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrófilo, distinto del anterior (b),

refiriéndose los datos de cantidades en cada caso a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero y tratándose en el caso de por lo menos uno de los monómeros (a) de un monómero de la fórmula general (I)



estando las unidades $-(-CH_2-CH(R^2)-O)_k$ y $-(-CH_2-CH(R^3)-O)_l$ dispuestas en estructura de bloque en el orden representado en la fórmula (I) y teniendo los restos y subíndices los siguientes significados:

k: un número de 10 a 150,

l: un número de 5 a 25,

R¹: H o metilo,

5 R²: independientemente entre sí, H, metilo o etilo, con la condición de que por lo menos el 50 % en moles de los restos R² signifiquen H,

R³: independientemente entre sí, un resto de hidrocarburo con por lo menos 2 átomos de carbono o un grupo éter de la fórmula general -CH₂-O-R³, donde R³ representa un resto de hidrocarburo con por lo menos 2 átomos de carbono,

10 R⁴: un enlace simple o un grupo divalente, enlazante, seleccionado del grupo de -(C_nH_{2n})-[R^{4b}], representando n' en cada caso un número natural de 1 a 6,

R⁵: H o un resto de hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono.

Además, se encontró el uso de tales copolímeros para la explotación, extracción y entubación de yacimientos subterráneos de petróleo y gas natural, como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción que contienen sistemas de aglutinantes hidráulicos y para preparar agentes de lavado y limpieza líquidos, así como para el respectivo uso de las composiciones preferidas de los copolímeros.

Acerca de la invención se puede decir, en particular, lo siguiente:

Los copolímeros de asociación hidrófoba de la invención son copolímeros solubles en agua que presentan grupos hidrófobos. En solución acuosa, los grupos hidrófobos pueden asociarse entre sí o con otras sustancias que presentan grupos hidrófobos y espesan debido a esta interacción el medio acuoso.

20 El experto sabe que la solubilidad en agua de (co)polímeros de asociación hidrófoba, según la naturaleza del monómero usado, puede depender más o menos fuertemente del valor pH. Por lo tanto el punto de referencia para la evaluación de la solubilidad en agua debe ser el valor pH deseado en cada caso para el respectivo uso del copolímero. Un copolímero que a un determinado valor pH tiene una insuficiente solubilidad para el correspondiente fin puede tener una suficiente solubilidad a otro valor pH. La expresión "soluble en agua" comprende, especialmente, también las dispersiones solubles en álcalis de polímeros, es decir, polímeros, que están presentes en el intervalo de pH ácido como dispersiones y que desarrollan su efecto espesante solo en el intervalo de pH alcalino.

En caso ideal, los copolímeros de acuerdo con la invención deberían ser miscibles con agua en cualquier relación. Pero de acuerdo con la invención es suficiente que los copolímeros sean solubles en agua en la concentración de uso deseada y al pH deseado. Por regla general, la solubilidad en agua a temperatura ambiente debería ascender a por lo menos 20 g/l, preferentemente, por lo menos 50 g/l y muy preferentemente, a por lo menos 100 g/l.

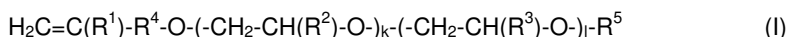
Por lo tanto, los copolímeros de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención comprenden además de los grupos hidrófobos ya mencionados también grupos hidrófilos en cantidad suficiente para que la descrita solubilidad en agua esté garantizada al menos en los intervalos de pH previstos para el uso respectivo.

Monómero (a)

35 El copolímero de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención comprende por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado (a), que proporciona al copolímero de acuerdo con la invención propiedades de asociación hidrófoba y que por lo tanto se denomina en lo sucesivo monómero de asociación hidrófoba.

Monómero (a) de la fórmula (I)

40 De acuerdo con la invención, por lo menos uno de los monómeros monoetilénicamente insaturados (a) es un monómero de la fórmula general



En los monómeros (a) de la fórmula (I), un grupo etilénico H₂C=C(R¹)- está unido mediante un grupo divalente, enlazante, -R⁴-O- con un resto polioxialquileno con estructura de bloque -(-CH₂-CH(R²)-O)_k-(-CH₂-CH(R³)-O)_l-R⁵, estando los dos bloques -(-CH₂-CH(R²)-O)_k y -(-CH₂-CH(R³)-O)_l dispuestos en el orden representado en la fórmula (I). El resto polioxialquileno presenta o bien un grupo OH terminal o bien un grupo éter terminal -OR⁵.

En la fórmula mencionada anteriormente, R¹ representa H o un grupo metilo.

R⁴ representa un enlace simple o un grupo divalente, enlazante, -O-(C_nH_{2n})-[grupo R^{4b}]. En las mencionadas fórmulas n' representa un número natural de 1 a 6. En otras palabras, en caso del grupo enlazante se trata de grupos hidrocarburo alifáticos lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, que están unidos por medio de un grupo éter -O- con el grupo etilénico H₂C=C(R¹)-. Preferentemente, los grupos -(C_nH_{2n})-, son grupos hidrocarburo alifáticos lineales.

Preferentemente, el grupo R^{4b} es un grupo seleccionado de -O-CH₂-CH₂-, -O-CH₂-CH₂-CH₂- y -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, se prefiere especialmente -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-.

Además, R^4 es muy preferentemente, un grupo seleccionado de $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$.

Los monómeros (I) presentan, además, un resto de polioxialquileno, que se compone de las unidades $-(CH_2-CH(R^2)-O)_k$ y $-(CH_2-CH(R^3)-O)_l$, estando las unidades dispuestas en estructura de bloque en el orden representado en la fórmula (I). La transición entre los dos bloques puede ser abrupta o continua.

- 5 En el bloque $-(CH_2-CH(R^2)-O)_k$ los restos R^2 significan independientemente entre sí, H, metilo o etilo, preferentemente, H o metilo, con la condición de que por lo menos el 50 % en moles de los restos R^2 signifiquen H. Preferentemente, por lo menos el 75 % en moles de los restos R^2 significa H, especialmente, por lo menos el 90 % en moles y muy especialmente significan exclusivamente H. Por tanto, el bloque mencionado es un bloque de polioxietileno, que puede presentar, opcionalmente, ciertos porcentajes de unidades de óxido de propileno y/o
- 10 unidades de óxido de butileno, preferentemente, es un bloque de polioxietileno puro.

El número de unidades de óxido de alquileno k varía de 10 a 150, preferentemente, de 12 a 100, de manera especialmente preferente, de 15 a 80, de manera muy especialmente preferente, de 20 a 30 y, por ejemplo, de aproximadamente 22 a 25. Para el experto en el campo de los poli(óxidos de alquileno) está claro que los números mencionados son valores medios de distribuciones.

- 15 En el segundo bloque terminal de $-(CH_2-CH(R^3)-O)_l-$, los restos R^3 representan, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo con por lo menos 2 átomos de carbono, preferentemente, por lo menos 3 y muy preferentemente, de 3 a 10 átomos de carbono. En este caso puede tratarse de un resto de hidrocarburo alifático y/o aromático, lineal o ramificado. Preferentemente, se trata de restos alifáticos.

- 20 Ejemplos de restos R^3 adecuados comprenden etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo o n-decilo, así como fenilo. Ejemplos de restos preferidos comprenden n-propilo, n-butilo, n-pentilo y se prefiere especialmente un resto n-propilo.

- 25 Además, los restos R^3 pueden ser grupos éter de la fórmula general $-CH_2-O-R^3$, donde R^3 es un resto de hidrocarburo alifático y/o aromático, lineal o ramificado con por lo menos 2 átomos de carbono, preferentemente, por lo menos 3 y especialmente, 3 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de restos R^3 comprenden n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo n-decilo o fenilo.

- 30 El bloque $-(CH_2-CH(R^3)-O)_l-$ es un bloque formado por unidades de óxido de alquileno con por lo menos 4 átomos de carbono, preferentemente, por lo menos 5 átomos de carbono y/o glicidil éteres con un grupo éter con por lo menos 2, preferentemente, por lo menos 3 átomos de carbono. Restos R^3 preferidos son los restos de hidrocarburo mencionados; los elementos de segundo bloque terminal son, muy preferentemente, unidades de óxido de alquileno que tienen por lo menos 5 átomos de carbono, tales como unidades de óxido de penteno o unidades de óxidos de alquileno superiores.

El número de las unidades de óxido de alquileno l es por lo menos de 5 a 25, preferentemente, de 6 a 20, con especial preferencia, de 8 a 18, muy especialmente de 10 a 15 y por ejemplo, aproximadamente 12.

- 35 El resto R^5 es H o un resto de hidrocarburo preferentemente alifático con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 y con especial preferencia de 1 a 5 átomos de carbono. Preferentemente, R^5 es H, metilo o etilo, con especial preferencia, H o metilo y muy especialmente es H.

- 40 Por tanto, en los monómeros de la fórmula (I) está enlazado un grupo monoetilénico terminal con un grupo polioxialquileno con estructura de bloque, concretamente, en primer lugar con un bloque que presenta unidades poli(óxido de etileno) hidrófilas, el cual a su vez está enlazado con un segundo bloque hidrófobo terminal, que se compone por lo menos de unidades de óxido de buteno, preferentemente, por lo menos de unidades de óxido de penteno u unidades de óxidos de alquileno superiores, por ejemplo, óxido de dodeceno. El segundo bloque presenta un grupo-OR⁵ terminal, especialmente, un grupo OH. A diferencia de los copolímeros de asociación hidrófoba conocidos del estado de la técnica, no es necesario que el grupo terminal esté eterificado con un resto de hidrocarburo para la asociación hidrófoba, sino que el bloque terminal $-(CH_2-CH(R^3)-O)_l-$ en sí con los restos R^3 sea
- 45 responsable de la asociación de los copolímeros preparados usando los monómeros (a). La eterificación es solamente una opción, que puede seleccionarse por el experto según las propiedades deseadas del copolímero.

- 50 Para el experto en el campo de copolímeros de bloque de poli(óxido de alquileno) está claro que la transición entre los dos bloques puede realizarse en forma abrupta o también continua, dependiendo del tipo de preparación. En el caso de una transición continua se encuentra entre los dos bloques todavía una zona de transición, que comprende monómeros de ambos bloques. Si se establece el límite entre los bloques en la mitad de la zona de transición, entonces el primer bloque $-(CH_2-CH(R^2)-O)_k$ puede presentar aún reducidas cantidades de unidades $-CH_2-CH(R^3)-O-$ y el segundo bloque $-(CH_2-CH(R^3)-O)_l-$ reducidas cantidades de unidades $-CH_2-CH(R^2)-O-$, pero estas unidades no están distribuidas en forma estadística por el bloque, sino que se encuentran en la mencionada zona de transición.

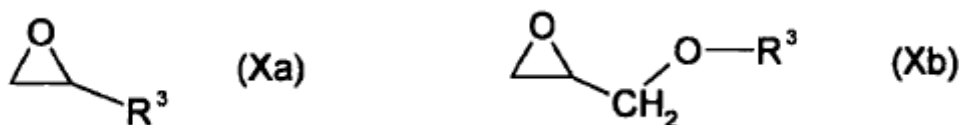
- 55 Preparación de los monómeros (a) de la fórmula (I)

Los monómeros de asociación hidrófoba (a) de la fórmula (I) pueden prepararse mediante métodos conocidos en principio por el experto.

- 5 Para preparar los monómeros (a) se parte en un procedimiento de preparación preferido de alcoholes monoetilénicamente insaturados adecuados (III), que luego se alcoxilan en un proceso de dos etapas, de modo que se obtenga la mencionada estructura de bloque. Se obtienen monómeros (a) de la fórmula (I) con $R^5 = H$. Estos pueden eterificarse opcionalmente en otra etapa de procedimiento.

Para preparar los monómeros (a) con un grupo R^{4b} enlazante se parte de viniléteres de la fórmula $H_2C=C(R^1)-O-(C_nH_{2n})-OH$, preferentemente, $H_2C=CH-O-(C_nH_{2n})-OH$. Muy preferentemente, puede usarse ω -hidroxibutilviniléter $H_2C=CH-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$.

- 10 Los mencionados compuestos de partida se alcoxilan, es decir, en un proceso de dos etapas, primero con óxido de etileno, opcionalmente en mezcla con óxido de propileno y/u óxido de butileno, y en una segunda etapa con óxidos de alquileo de las fórmulas generales (Xa) o (Xb)



en las que R^3 en (Xa) o $R^{3'}$ en (Xb) tienen el significado definido al principio.

- 15 La realización de la alcoxilación inclusive la preparación de copolímeros de bloque a partir de diferentes óxidos de alquileo se conoce en principio por el experto. El experto también sabe que se puede influir en una cadena de poliéter por medio de las condiciones de reacción, especialmente, la selección del catalizador, la distribución de los pesos moleculares de los alcoxilatos, así como la orientación de unidades de óxido de alquileo.

- 20 Los alcoxilatos pueden prepararse, por ejemplo, por alcoxilación catalizada con bases. Para tal fin, puede mezclarse el alcohol usado como material de partida en un reactor de presión con hidróxidos alcalinos, preferentemente, hidróxido de potasio o con alcoholatos alcalinos, como por ejemplo, metilato de sodio. Bajando la presión (por ejemplo <10 kPa) y/o aumentando la temperatura (30 a 150 °C) se puede eliminar el agua aún presente en la mezcla. Entonces el alcohol está presente como el correspondiente alcoholato. A continuación, se inertiza con gas inerte (por ejemplo nitrógeno) y en un primer paso se agrega óxido de etileno, opcionalmente, en mezcla con óxido de propilo y/u óxido de butileno a temperaturas de 60 a 180 °C, preferentemente, 130 a 150 °C en etapas. La adición se realiza, normalmente, en el plazo de 2 a 5 h, sin que la invención sea limitada a ello. Terminada la adición, convenientemente se deja la mezcla de reacción reaccionar ulteriormente, por ejemplo, durante 1/2 h a 1 h. En una segunda etapa se dosifican, entonces, los óxidos de alquileo con por lo menos 5 átomos de carbono gradualmente. La temperatura de reacción en la segunda etapa puede mantenerse o cambiarse. Se ha acreditado una temperatura de reacción que es aproximadamente 10 a 25 °C más baja que en la primera etapa.

- 30 La alcoxilación se puede efectuar también valiéndose de técnicas que resultan en una distribución más estrecha de los pesos moleculares que en la síntesis catalizada con bases. Para tal fin, puede usarse como catalizador, por ejemplo, arcillas de hidróxidos dobles, tal y como está descrito en el documento DE 43 25 237 A1. La alcoxilación se puede efectuar muy preferentemente usando catalizadores de cianuro bimetálico (catalizadores DMC). Catalizadores DMC adecuados se divulgan, por ejemplo, en el documento DE 102 43 361 A1, especialmente, los párrafos [0029] a [0041], así como la bibliografía allí citada. Por ejemplo, pueden usarse catalizadores de tipo Zn-Co. Para la realización de la reacción puede mezclarse el alcohol usado como material de partida con el catalizador, deshidratar la mezcla tal como se describió anteriormente y transformarla con los óxidos de alquileo tal como se describió anteriormente. Generalmente, no se usa más de 250 ppm de catalizador con respecto a la mezcla, por lo que el catalizador puede quedar en el producto debido su reducida cantidad.

- 45 Es igualmente posible realizar la alcoxilación con catálisis ácida. Los ácidos usados pueden ser ácidos de Brønstedt o ácidos de Lewis. Para la realización de la reacción puede mezclarse el alcohol usado como material de partida con el catalizador, deshidratar la mezcla tal como se describió anteriormente y hacerla reaccionar con los óxidos de alquileo tal como se describió anteriormente. Al final de la reacción se puede neutralizar el catalizador ácido por adición de una base, por ejemplo, KOH o NaOH y, de ser necesario, se elimina por filtración.

- 50 Para el experto en el campo de los poli(óxidos de alquileo) está claro que la orientación de los restos de hidrocarburo R^3 , así como, dado el caso, R^2 puede depender de las condiciones de la alcoxilación, por ejemplo, del catalizador seleccionado para la alcoxilación. Los grupos de óxido de alquileo pueden incorporarse tanto en la orientación $-(-CH_2-CH(R^3)-O-)$ como también en la orientación inversa $-(-CH(R^3)-CH_2-O-)$ en el monómero. Por lo tanto, la representación en la fórmula (I) no debe considerarse como limitada a una determinada orientación de los grupos R^2 o R^3 .

Siempre que los monómeros (a) de la fórmula (I) obtenidos tal como se describió anteriormente deban eterificarse,

opcionalmente, con un grupo OH terminal (es decir, $R^5 = H$), esto puede realizarse mediante los agentes de alquilación habituales en principio conocidos por un experto, por ejemplo, alquilsulfatos. Para la eterificación puede usarse, especialmente, dimetilsulfato o dietilsulfato.

5 El procedimiento de preparación preferido descrito para los monómeros (I) se diferencia también, en el caso de que R^5 no signifique H, fundamentalmente de la síntesis de monómeros de asociación hidrófoba conocidos en el orden de las etapas de síntesis: Mientras que en el procedimiento de síntesis para la obtención de los monómeros de asociación hidrófoba conocidos, mencionados al principio, se parte de un alcohol, que luego se alcoxila y sólo al final se hace reaccionar un compuesto con un grupo etilénicamente insaturado con el alcohol alcoxilado, se procede en la variante de síntesis descrita de la invención en orden inverso: El material de partida es un compuesto etilénicamente insaturado, que se alcoxila y que a continuación puede eterificarse opcionalmente. De esta forma se puede evitar la formación de productos secundarios de efecto reticulante, de modo que se pueden obtener copolímeros con porcentajes de gel especialmente bajas.

Otros monómeros (a)

15 Además de los monómeros (I) pueden usarse, opcionalmente, todavía otros monómeros monoetilénicos, de asociación hidrófoba (a), diferentes de los monómeros (I). Los otros monómeros (a) presentan la fórmula general $H_2C=C(R^1)-Y-Z$, en la que R^1 es H o metilo, Z representa un grupo hidrófobo terminal e Y representa un grupo hidrófilo enlazante. El experto conoce tales monómeros, y dado el caso selecciona los adecuados. Ejemplos de tales monómeros comprenden, especialmente, monómeros de la fórmula general $H_2C=C(R^1)-COO-(-CH_2-CH(R^6)-O-)_q-R^7$ (IIa) o $H_2C=C(R^1)-O-(-CH_2-CH(R^6)-O-)_q-R^7$ (IIb) en la que q es un número de 10 a 150, preferentemente, de 12 a 100, muy preferentemente, de 15 a 80, especialmente de 20 a 30 y por ejemplo, aproximadamente 25, R^1 tiene la definición indicada anteriormente y los restos R^6 significan, independientemente entre sí, H, metilo o etilo, preferentemente, H o metilo, con la condición de que por lo menos el 50 % en moles de los restos R^6 signifique H. Preferentemente, por lo menos el 75 % en moles de los restos R^6 es H, muy preferentemente, por lo menos el 90 % en moles y especialmente, todos los restos R^6 significan exclusivamente H. El resto R^7 es un resto de hidrocarburo alifático y/o aromático, lineal o ramificado con por lo menos 6 átomos de carbono, especialmente, de 6 a 40 átomos de carbono, preferentemente, de 8 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos comprenden grupos n-alquilo, tales como n-octilo-, n-decilo o grupos n-dodecilo, grupos fenilo, así como especialmente, grupos fenilo sustituidos. Los sustituyentes en los grupos fenilo pueden ser grupos alquilo, por ejemplo, grupos alquilo C_1 a C_6 , preferentemente, grupos estirilo. Es muy especialmente preferido un grupo triestirilfenilo. Los mencionados monómeros de asociación hidrófoba de las fórmulas (IIa) o (IIb) son en principio conocidos por el experto.

Cantidades de los monómeros (a)

La cantidad de los monómeros monoetilénicamente insaturados, de asociación hidrófoba (a), depende del respectivo fin de aplicación del copolímero de acuerdo con la invención y asciende, generalmente, a del 0,1 al 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero, preferentemente, del 0,1 al 12 % en peso. En otra forma de realización preferida, la cantidad asciende a del 0,5 al 20 % en peso, muy preferentemente, del 0,5 al 12 % en peso.

Siempre que además de los monómeros (a) de la fórmula (I) se deban usar todavía otros monómeros (a), entonces se deberían usar los monómeros de la fórmula (I), por regla general, en una cantidad de por lo menos un 0,1 % en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros en el copolímero, preferentemente, en una cantidad de por lo menos un 0,5 % en peso. Además, el porcentaje de los monómeros de la fórmula (I) por regla general debería ascender, a por lo menos un 25 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros (a), preferentemente, a por lo menos un 50 % en peso, con especial preferencia, a por lo menos un 75 % en peso y con especial preferencia se debería usar como monómeros (a) solamente los monómeros de la fórmula (I).

Monómeros hidrófilos (b)

45 Además de los monómeros (a) el copolímero de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención comprende por lo menos un monómero hidrófilo, monoetilénicamente insaturado (b) diferente del primero. Naturalmente, pueden usarse también mezclas de diferentes monómeros hidrófilos (b).

Los monómeros hidrófilos (b) comprenden además de un grupo etilénico uno o varios grupos hidrófilos. Estos confieren al copolímero de acuerdo con la invención, gracias a su hidrofilia, una suficiente solubilidad en agua. Los grupos hidrófilos son, especialmente, grupos funcionales, que comprenden átomos de O y/o de N. Adicionalmente, pueden comprender como heteroátomos, especialmente, átomos de S y/o de P.

Con especial preferencia, los monómeros (b) son miscibles con agua en cualquier relación, pero para la realización de la invención es suficiente que el copolímero de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención tenga la solubilidad en agua mencionada al principio. Por regla general, la solubilidad de los monómeros (b) en agua a temperatura ambiente debería ascender a por lo menos 100 g/l, preferentemente, por lo menos 200 g/l y con especial preferencia, por lo menos 500 g/l.

Ejemplos de grupos funcionales adecuados comprenden grupos carbonilo $>C=O$, grupos éter - O-, especialmente,

grupos de poli(óxido de etileno) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$, en los que n representa, preferentemente, un número de 1 a 200, grupos hidroxilo $-\text{OH}$, grupos éster $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, grupos amino primario, secundario o terciario, grupos amonio, grupos amida $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, grupos carboxamida $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ o grupos ácidos, tales como grupos carboxilo $-\text{COOH}$, grupos ácido sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}$, grupos ácido fosfónico $-\text{PO}_3\text{H}_2$ o grupos ácido fosfórico $-\text{OP}(\text{OH})_3$.

- 5 Ejemplos de grupos funcionales preferidos comprenden grupos hidroxilo $-\text{OH}$, grupos carboxilo $-\text{COOH}$, grupos ácido sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}$, grupos carboxamida $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$, grupos amida $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, así como grupos de poli(óxido de etileno) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, en los que n es, preferentemente, un número de 1 a 200.

Los grupos funcionales pueden estar unidos directamente al grupo etilénico, o estar unidos por medio de uno o varios grupos hidrocarburo enlazantes con el grupo etilénico.

- 10 Los monómeros hidrófilos (b) son, preferentemente, monómeros de la fórmula general $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^8)\text{R}^9$ (III), en la que R^8 es H o metilo y R^9 es un grupo hidrófilo o un grupo que comprende uno o varios grupos hidrófilos.

Los grupos R^9 son grupos que comprenden heteroátomos en una cantidad suficiente para que se alcance la solubilidad en agua definida al principio.

- 15 Ejemplos de monómeros (b) adecuados comprenden monómeros que comprenden grupos ácidos, por ejemplo, monómeros que contienen grupos $-\text{COOH}$, tales como ácido acrílico o ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, monómeros que contienen grupos ácido sulfónico, tales como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil-butanosulfónico o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o monómeros que contienen grupos ácido fosfónico, tales como ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos o ácidos (met)acrililoxialquilfosfónicos.

- 20 Además, han de mencionarse acrilamida y metacrilamida, así como sus derivados, tales como, N-metil(met)acrilamida, N, N'-dimetil(met)acrilamida, así como N-metilolacrilamida, derivados de N-vinilo, tales como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama, así como ésteres vinílicos, tales como vinil formiato o vinil acetato. Los derivados de N-vinilo pueden hidrolizarse después de la polimerización dando unidades de vinilamina, ésteres vinílicos dando unidades de alcohol vinílico.

- 25 Otros ejemplos comprenden monómeros que comprenden grupos hidroxilo y/o grupos éter, como por ejemplo, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, alcohol alquílico, hidroxiviniléter, hidroxivinilpropiléter, hidroxivinilbutiléter o compuestos de la fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{10})-\text{O})_b-\text{R}^{11}$ (IVa) o $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{10})-\text{O})_b-\text{R}^{11}$ (IVb) en las que R^1 tiene la definición indicada anteriormente y b es un número de 2 a 200, preferentemente, 2 a 100. Los restos R^9 significan, independientemente entre sí, H, metilo o etilo, preferentemente, H o metilo, con la condición de que por lo menos el 50 % en moles de los restos R^9 signifique H. Preferentemente por lo menos el 75 % en moles de los restos R^9 significa H, con especial preferencia, por lo menos 90 % en moles y con muy especial preferencia, todos los restos R^9 significan exclusivamente H. El resto R^{11} significa H, metilo o etilo, preferentemente, H o metilo. Las diferentes unidades de óxido de alquileo pueden estar dispuestas en forma estadística o como bloques. En uno de los copolímeros de bloque la transición entre los bloques puede ser abrupta o gradual.

Monómeros hidrófilos (b) adecuados son, además, monómeros que presentan grupos amonio, especialmente, derivados de amonio de N-(ω -aminoalquil)(met)acrilamidas o ésteres ω -aminoalquil(met)acrílicos.

- 40 Los monómeros que presentan grupos amonio (b) pueden ser compuestos de las fórmulas generales $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^8)-\text{CO}-\text{NR}^{14}-\text{R}^{12}-\text{NR}^{13}_3+\text{X}-$ (Va) y/o $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^8)-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{NR}^{13}_3+\text{X}-$ (Vb), en las que R^8 tiene el significado indicado anteriormente, es decir, es H o metilo, R^{12} es un grupo alquileo C_1 a C_4 preferentemente lineal y R^{14} es H o un grupo alquilo C_1 a C_4 , preferentemente, H o metilo. Los restos R^{13} significan, independientemente entre sí, alquilo C_1 a C_4 , preferentemente, metilo o un grupo de la fórmula general $-\text{R}^{15}-\text{SO}_3\text{H}$, donde R^{15} significa un grupo alquileo C_1 a C_4 preferentemente, lineal o un grupo fenilo, con la condición de que por regla general, como máximo, uno de los sustituyentes R^{13} sea un sustituyente que lleva grupos ácido sulfónico. Con especial preferencia, los tres sustituyentes R^{13} son grupos metilo, es decir, el monómero presenta un grupo $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. X- en la fórmula indicada anteriormente representa un anión monovalente, por ejemplo, Cl^- Naturalmente, X- también puede representar un correspondiente fragmento de un anión monovalente, aunque esto no es preferido. Ejemplos de monómeros (b) adecuados de la fórmula general (Va) o (Vb) comprenden las sales de 3-trimetilamonio-propilacrilamidas o 2-trimetilamonioetil(met)acrilatos, por ejemplo, los correspondientes cloruros, tales como cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida (DIMAPAQUAT) y 2-cloruro de trimetilamonioetilmecrilato (MADAME-QUAT).

Los monómeros hidrófilos mencionados anteriormente pueden usarse, naturalmente, no solamente en la forma de ácido o de base representada, sino también en forma de las correspondientes sales. También se posible convertir grupos ácidos o básicos después de la formación del polímero en las correspondientes sales.

- 55 En una forma de realización preferida de la invención, el copolímero de acuerdo con la invención comprende por lo menos un monómero que contiene grupos ácidos (b). Preferentemente, se trata en este caso de monómeros, que contienen por lo menos un grupo seleccionado de monómeros que comprenden grupos $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{PO}_3\text{H}_2$,

con especial preferencia, grupos COOH y/o $-SO_3H$, pudiendo los grupos ácidos estar presentes parcial o completamente en forma de las correspondientes sales.

5 Preferentemente, por lo menos uno de los monómeros (b) es un monómero seleccionado del grupo de ácido (met)acrílico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), con especial preferencia, ácido acrílico y/o APMS o sus sales.

La cantidad de monómeros (b) en el copolímero de acuerdo con la invención asciende a del 25 al 99,9 % en peso, con respecto a la cantidad total todos los monómeros en el copolímero, preferentemente, del 25 al 99,5 % en peso. La cantidad exacta depende del tipo y del uso deseado de los copolímeros de asociación y es determinada correspondientemente por el experto en la materia.

10 Monómeros (c)

Además de los monómeros hidrófilos, los copolímeros de acuerdo con la invención pueden comprender, opcionalmente, monómeros monoetilénicamente insaturados (c) diferentes de los monómeros (a) y (b). Naturalmente, pueden usarse también mezclas de diferentes monómeros (c).

15 Los monómeros (c) son, especialmente, monómeros que tienen esencialmente carácter hidrófobo y que son solamente poco solubles en agua. Por regla general, la solubilidad en agua de los monómeros (c) a temperatura ambiente asciende a menos de 100 g/l, preferentemente, menos de 50 g/l y con especial preferencia, menos de 20 g/l.

Ejemplos de tales monómeros (c) comprenden hidrocarburos, especialmente, estireno, así como derivados hidrófobos, como por ejemplo, α -metilestireno o alquilestirenos, tales como 4-metilestireno o 4-etilestireno.

20 Preferentemente, los otros monómeros son unos que corresponden a la fórmula general $H_2C=C(R^{16})R^{17}$ (VI), en la que R^{16} es H o metilo y R^{17} es otro grupo, que tiene, esencialmente, carácter hidrófobo.

25 R^{17} significa, preferentemente, grupos éster de ácido carboxílico $-COOR^{18}$, representando R^{18} un resto de hidrocarburo alifático, cicloalifático y/o aromático, lineal o ramificado, con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente, de 2 a 12 átomos de carbono. Con especial preferencia, se trata de un resto de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono.

Ejemplos de tales monómeros (c) comprenden ésteres del ácido (met)acrílico, por ejemplo, alquil(met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de 2-propilheptilo.

30 R^{16} puede significar, además, grupos amida de ácido carboxílico $-CONHR^{17}$ o $-CON(R^{17})_2$, siendo preciso que el número de los átomos de carbono en el resto R^{18} o los restos R^{18} ascienda en total a por lo menos 3, preferentemente, por lo menos 4, pudiendo los dos restos R^{18} formar también conjuntamente un anillo. Ejemplos de tales monómeros comprenden N-butil(met)acrilamida, N- ciclohexil(met)acrilamida o N-bencil(met)acrilamida.

35 Entre los monómeros (c) figuran también aquellos monómeros que ciertamente presentan grupos hidrófilos junto con grupos hidrófobos, pero en los que predominan las partes moleculares hidrófobas, de manera que los monómeros ya no tienen la solubilidad necesaria en agua, por lo que por sí solos tampoco pueden proporcionar al polímero la solubilidad necesaria.

El tipo y la cantidad de los otros monómeros (c) vienen determinados por las propiedades deseadas y el fin de uso del copolímero, y la cantidad asciende a del 0 al 74,9 % en peso, con respecto a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero, preferentemente, del 0 al 74,5 % en peso.

40 Monómeros (d)

45 Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden comprender en casos especiales además de los monómeros (a) y (b), así como dado el caso (c), opcionalmente, también monómeros (d), que disponen de dos o más, preferentemente, de dos grupos etilénicamente insaturados. De esta forma se puede alcanzar una cierta reticulación del copolímero, siempre que esto no repercuta negativamente en el uso previsto del copolímero. Pero en todo caso se debería evitar un grado de reticulación demasiado alto; especialmente, la solubilidad en agua requerida del copolímero no deberá estar afectada. Que una ligera reticulación pueda ser adecuada en el caso particular depende del uso respectivo del copolímero y el experto en la materia hará la selección adecuada.

50 Ejemplos de monómeros (d) adecuados comprenden 1,4-butanodioldi(met)acrilato, 1,6-hexanodioldi(met)acrilato, 1,3-butilenglicoldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, etilenglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato u oligoetilenglicoldi(met)acrilatos, tales como por ejemplo polietilenglicol-bis(met)acrilato, N,N'- metilenbis(met)acrilamida, etilenglicoldiviniléter, trietilenglicoldiviniléter, trialilamina, cloruro de trialilaminmetamonio, cloruro de tetraalilamonio o tris(2-hidroxi)isocianurato tri(met)acrilato.

Siempre que estén presentes, los monómeros de efecto reticulante (d) deberían usarse solamente en pequeñas

cantidades. Por regla general, la cantidad de los monómeros (d) no debería superar un 1 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros usados. Preferentemente, no se debería usar más de un 0,5 % en peso y con especial preferencia, como máximo, un 0,1 % en peso. El tipo y la cantidad de reticulante serán determinadas por el experto en la materia según el uso deseado del copolímero.

5 Preparación de los copolímeros de asociación hidrófoba

Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante los métodos en sí conocidos por el experto por polimerización de los monómeros (a) y (b), así como, opcionalmente, (c) y/o (d), por ejemplo, por polimerización en ausencia de disolvente, en solución, en gel, en emulsión, en dispersión o en suspensión, preferentemente, por polimerización en fase acuosa.

10 La síntesis de los monómeros (a) de la fórmula (I) usados de acuerdo con la invención se realiza, con especial preferencia, de acuerdo con el procedimiento de preparación descrito anteriormente, por alcoxilación de alcoholes (II) opcionalmente, seguida de una eterificación.

15 En una forma de realización preferida se efectúa la preparación mediante polimerización en gel en fase acuosa, siempre que todos los monómeros usados presenten una suficiente solubilidad en agua. Para la polimerización en gel se prepara, primero, como carga inicial una mezcla de los monómeros, iniciadores y otras sustancias auxiliares, con agua o una mezcla de disolventes acuosos. Mezclas de disolventes acuosos adecuadas son: agua, así como disolventes miscibles con agua, ascendiendo el porcentaje de agua, por regla general, a por lo menos el 50 % en peso, preferentemente, por lo menos el 80 % en peso y con especial preferencia, por lo menos el 90 % en peso. Como disolventes orgánicos han de mencionarse en este caso, especialmente, alcoholes miscibles con agua, tales como metanol, etanol o propanol. Monómeros ácidos pueden neutralizarse parcial o totalmente antes de la polimerización. Se prefiere un valor pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 9. La concentración de todos los componentes con excepción del disolvente asciende, generalmente, a aproximadamente del 25 al 60 % en peso, preferentemente, a aproximadamente del 30 al 50 % en peso.

25 A continuación, se polimeriza la mezcla fotoquímicamente y/o térmicamente, preferentemente, a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Siempre que se polimerice térmicamente, entonces se usan preferentemente, iniciadores de polimerización que ya inicien a temperatura relativamente baja, como por ejemplo, iniciadores redox. La polimerización térmica se puede llevar a cabo ya a temperatura ambiente o calentando la mezcla, preferentemente, a temperaturas de, como máximo, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. La polimerización fotoquímica se suele realizar a temperaturas de -5 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es especialmente ventajoso combinar la polimerización fotoquímica y térmica, adicionando a la mezcla tanto iniciadores para la polimerización térmica como también para la polimerización fotoquímica. La polimerización se inicia en este caso, primero, fotoquímicamente a bajas temperaturas, preferentemente, de -5 a $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por el calor de reacción liberado se calienta la mezcla y con ello se inicia adicionalmente la polimerización térmica. Mediante esta combinación se puede alcanzar un rendimiento de más del 99 %. La polimerización en gel se suele realizar sin agitación. Puede realizarse discontinuamente, irradiando y/o calentando la mezcla en un recipiente adecuado a un grosor de capa de 2 a 20 cm. Por la polimerización se forma un gel sólido. Es igualmente posible realizar la polimerización en forma continua. Para tal fin, se usa un aparato de polimerización que dispone de una cinta transportadora para la recepción de la mezcla a polimerizar. La cinta transportadora está equipada con dispositivos para calentar o irradiar con rayos ultravioletas. Se alimenta la mezcla mediante un dispositivo adecuado en un extremo de la cinta, en el curso de su transporte en dirección de la cinta se polimeriza la mezcla y en el otro extremo de la cinta se puede quitar el gel sólido.

El gel se desmenuza y se seca después de la polimerización. El secado se debería realizar, preferentemente, a temperaturas por debajo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para evitar una adhesión puede usarse para este paso un agente antiadherente adecuado. Se obtiene el copolímero de asociación hidrófoba como polvo.

45 Otros detalles acerca de la realización de una polimerización en gel se divulgan, por ejemplo, en el documento DE 10 2004 032 304 A1, párrafos [0037] a [0041].

Copolímeros de acuerdo con la invención en forma de dispersiones acuosas, solubles en álcalis pueden prepararse, preferentemente, mediante polimerización en emulsión. La realización de una polimerización en emulsión usando monómeros de asociación hidrófoba se divulga, por ejemplo, en el documento WO 2009/019225 página 5, línea 16 a página 8, línea 13.

50 Los copolímeros de acuerdo con la invención presentan, preferentemente, un peso molecular promedio en número M_n de 50.000 a 20.000.000 g/mol.

Uso de los copolímeros de asociación hidrófoba

Los copolímeros de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención pueden usarse para espesar fases acuosas.

55 Mediante la selección del tipo y la cantidad de los monómeros (a) y (b), así como dado el caso (c) y/o (d) se pueden adaptar las propiedades de los copolímeros a los correspondientes requisitos técnicos.

La concentración de uso se determina por el experto en la materia de acuerdo con el tipo de la fase acuosa a espesar, así como del tipo del copolímero. Por regla general, asciende la concentración del copolímero a del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la fase acuosa, preferentemente, a del 0,5 al 3 % en peso y con especial preferencia, del 1 al 2 % en peso.

5 En este caso pueden usarse los copolímeros por si solos, o también en combinación con otros componentes espesantes, por ejemplo, otros polímeros espesantes. Además, pueden usarse también, por ejemplo, en combinación con tensioactivos dando un sistema espesante. Los tensioactivos pueden forma en solución acuosa de micelios y los copolímeros de asociación hidrófoba pueden formar junto con los micelios una red tridimensional de efecto espesante.

10 Para su uso se puede disolver el copolímero directamente en la fase acuosa a espesar. También es concebible disolver el polímero previamente y luego agregar la solución formada al sistema a espesar.

Las fases acuosas a espesar pueden ser, por ejemplo, formulaciones líquidas de agentes de lavado y agentes de limpieza, tales como por ejemplo, detergentes, coadyuvantes para detergentes, como por ejemplo, *pre-spotter* (quitamanchas prelavado), suavizantes, formulaciones cosméticas, formulaciones farmacéuticas, alimentos, masas de extensión, formulaciones para la fabricación de materiales textiles, pastas de imprenta para textiles, tintas de imprenta, pastas de imprenta para la impresión de textiles, pinturas, dispersiones de pigmento, formulaciones acuosas para la generación de espumas, mezclas anticongelantes, por ejemplo, para aviones, formulaciones para la industria de construcción, tales como por ejemplo, aditivos para sistemas acuosos de materiales de construcción a base de aglutinantes hidráulicos, tales como cemento, cal, yeso y anhídrita, así como en sistemas de pintura y recubrimiento basados en agua, formulaciones para la extracción de petróleo, tales como por ejemplo, fluidos de perforación, formulaciones para acidificar o fracturar o formulaciones para la extracción terciaria de petróleo.

Uso preferido y copolímero (A1) preferido para este uso

En una forma de realización preferida de la invención pueden usarse los copolímeros de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención para la explotación, extracción y entubación de yacimientos subterráneos de petróleo y gas natural.

Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden usarse, por ejemplo, como aditivos para líquidos de perforación o en la cementación del pozo, así como especialmente, para la fracturación.

Con especial preferencia, se usan los copolímeros para la extracción terciaria de petróleo, concretamente en la llamada "inyección de polímeros". Para este fin, se usa una formulación acuosa que comprende además de agua por lo menos un copolímero de asociación hidrófoba. Naturalmente pueden usarse también mezclas de diferentes copolímeros. Además, pueden usarse, naturalmente, todavía otros componentes. Ejemplos de otros componentes son biocidas, estabilizadores o inhibidores. La formulación se puede preparar, preferentemente, disponiendo el agua como carga inicial e introduciendo el copolímero como polvo. La formulación acuosa debería estar expuesta a fuerzas de cizalladura lo más bajas posibles.

35 La concentración del copolímero no debería superar, por regla general un 5 % en peso, con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación y oscila, generalmente, del 0,01 al 5 % en peso, especialmente, del 0,1 al 5 % en peso, más preferentemente, del 0,5 al 3 % en peso y, sobre todo, del 1 al 2 % en peso.

La formulación se introduce a presión a través de por lo menos una perforación de inyección en el yacimiento de petróleo, y el petróleo crudo es retirado a través de por lo menos un pozo. En este contexto el término "petróleo bruto", naturalmente, no se refiere solamente a petróleo de fase pura, si no que este término comprende también las emulsiones de petróleo crudo-agua habituales. Por regla general, un yacimiento estará dotado de varias perforaciones de inyección y de varios pozos de producción. Mediante la presión ejercida por la inyección de la formulación, la llamada "inyección de polímeros", fluye el petróleo en dirección del pozo de producción y se extrae por el pozo de producción. La viscosidad del medio de inundación debería adaptarse en el mayor grado posible a la viscosidad del petróleo en el yacimiento de petróleo. La viscosidad puede ser regulada, especialmente, por medio de la concentración del copolímero.

Para aumentar el rendimiento del petróleo se puede combinar la inyección de polímeros, ventajosamente, con otras técnicas de la extracción terciaria de petróleo.

En una forma de realización preferida de la invención se puede combinar la "inyección de polímeros" usando los copolímeros de asociación hidrófoba de la invención con una llamada "inyección de tensioactivos" previa. En este caso se introduce antes de la inyección de polímeros, primero, una formulación acuosa de tensioactivos bajo presión en la formación de petróleo. Con ello se reduce la tensión en la superficie límite entre el agua de formación y el petróleo propiamente dicho y se aumenta así la movilidad del petróleo en la formación. Combinando las dos técnicas se puede aumentar el rendimiento de petróleo.

55 Ejemplos de tensioactivos adecuados para la inyección de tensioactivos comprenden tensioactivos que presentan grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos polioxialquileno, grupos polioxialquileno aniónicamente modificados, grupos

betaína, grupos glucósido o grupos aminóxido, tales como, alquilbencenosulfonatos, olefinsulfonatos o amidopropilbetaínas. Preferentemente, se usan tensioactivos aniónicos y/o betaínicos.

El experto en la materia conoce los detalles para una realización técnica de la "inyección de polímeros" y la "inundación por tensioactivos" y dependiendo del yacimiento aplicará la correspondiente técnica.

5 Naturalmente, también pueden usarse los tensioactivos en mezcla con los copolímeros de acuerdo con la invención.

En el uso preferido mencionado anteriormente para la explotación, extracción y entubación de yacimientos subterráneos de petróleo y gas natural pueden usarse los copolímeros descritos al comienzo. Preferentemente, puede usarse el copolímero descrito en lo sucesivo. Por tanto, la invención se refiere en una forma de realización preferida a un copolímero preferido de asociación hidrófoba (A1).

10 Preferentemente, el copolímero (A1) contiene solamente los monómeros (a), (b) y (c) y con especial preferencia, solamente los monómeros (a) y (b). Los monómeros (a) preferidos son uno o varios monómeros de la fórmula (I). Monómeros (a) preferidos de la fórmula (I) ya se mencionaron al principio.

En el copolímero de asociación hidrófoba (A1) se usan los monómeros (a) en una cantidad del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente, del 0,1 al 5 % en peso, con especial preferencia, del 0,2 al 3 % en peso y especialmente, del 0,3 al 15 2 % en peso.

La cantidad de todos los monómeros (b) juntos asciende en caso del copolímero (A1) a del 70 al 99,9 % en peso, preferentemente, del 80 al 99,8 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros usados. La cantidad total de todos los monómeros (c) asciende, si están presentes, a, como máximo, un 29,9 % en peso, preferentemente, como máximo, un 19,9 % en peso.

20 Los copolímeros (A1) comprenden, por regla general, por lo menos un monómero hidrófilo neutro (b1). Ejemplos de monómeros (b1) adecuados son: acrilamida y metacrilamida, preferentemente, acrilamida, así como sus derivados, tales como, N- metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida, así como N-metilacrilamida. Además, se pueden mencionar los derivados de N-vinilo, tales como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona o N- 25 vinilcaprolactama. Además, son de mencionar los monómeros que presentan grupos OH, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, alcohol alquílico, hidroxiviniletiléter, hidroxivinilpropiléter o hidroxivinilbutiléter. Preferentemente, como monómeros (b1) preferidos en el copolímero (A1) se usa una acrilamida o sus derivados, sobre todo una acrilamida.

En otra forma de realización de la invención, el monómero usado en el copolímero (A1) es por lo menos un monómero aniónico (b2) y/o por lo menos un monómero catiónico (b2).

30 Los monómeros aniónicos (b2) son monómeros que llevan grupos ácidos, preferentemente, monómeros que comprenden por lo menos un grupo seleccionado del grupo de -COOH, -SO₃H o -PO₃H₂. Preferentemente, los monómeros (b2) son monómeros que presentan grupos carboxilo -COOH y/o grupos ácido sulfónico -SO₃H, con especial preferencia, monómeros que presentan grupos ácido sulfónico -SO₃H. Naturalmente, pueden usarse también las sales de los monómeros ácidos. Contraiones adecuados son, especialmente, iones de metal alcalino, 35 tales como Li⁺, Na⁺ o K⁺ así como iones amonio, tales como NH₄⁺ o iones amonio con restos orgánicos.

Ejemplos de monómeros aniónicos (b2) comprenden ácido acrílico o ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, monómeros que llevan grupos de ácido sulfónico, tales como ácido 40 vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil- butanosulfónico o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o monómeros que llevan grupos de ácido fosfónico, tales como ácido 45 vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos o ácidos (met)acriloiloxialquilfosfónicos.

Ejemplos de monómeros aniónicos (b2) preferidos comprenden ácido acrílico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil- 50 butanosulfónico y ácido 2- acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico, siendo muy especialmente preferido el ácido 2-acrilamido- 2-metilpropanosulfónico (AMPS).

Los monómeros catiónicos (b3) son, por regla general, monómeros que comprenden grupos amonio, preferentemente, los monómeros mencionados anteriormente de las fórmulas H₂C=C(R⁸)-CO-NR¹⁴-R¹²-NR¹³₃⁺X⁻ (Va) y/o H₂C=C(R⁷)-COO-R¹²-NR¹³₃⁺X⁻ (Vb), teniendo los restos y los respectivos márgenes o tipos preferidos las 55 definiciones indicadas anteriormente. Ejemplos de monómeros preferidos (b3) comprenden cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida. (DIMAPAQUAT).

Ejemplos de tales copolímeros (A1) preferidos son aquellos que comprenden por lo menos un monómero (a), así como acrilamida o uno de los derivados de acrilamida indicados anteriormente, en cada caso en las cantidades indicadas anteriormente, así como copolímeros que además de los monómeros (a) comprenden como monómero (b) 60 monómeros que comprenden grupos ácido sulfónico, especialmente, los monómeros que comprenden grupos ácido sulfónico indicados anteriormente, y con especial preferencia, AMPS.

En otra forma de realización preferida de la invención, el copolímero (A1) comprende por lo menos un monómero neutro (b1) y por lo menos un monómero aniónico (b2) o por lo menos un monómero catiónico (b3), con especial preferencia, por lo menos un monómero neutro (b1) y por lo menos un monómero aniónico (b2).

5 En esta forma de realización se ha acreditado usar el monómero neutro (b1) en una cantidad de 20 a 95 % en peso, preferentemente, 30 a 90 % en peso y el monómero aniónico (b2) o el monómero catiónico (b3) en una cantidad de 4,9 a 79,9 % en peso, preferentemente, 20 a 69,9 % en peso, siendo preciso que la cantidad total de los monómeros (b) juntos asciende a del 70 al 99,9 % en peso. Los monómeros (a) se usan en las cantidades indicadas anteriormente.

10 Ejemplos de tales copolímeros preferidos (A1) son copolímeros que comprenden por lo menos un monómero (a), así como acrilamida o uno de los derivados de acrilamida mencionados anteriormente, así como monómero (b2) monómeros que comprenden grupos ácido sulfónico, especialmente, monómeros que comprenden los grupos ácido sulfónico mencionados anteriormente y con especial preferencia, AMPS.

En otra forma de realización preferida de la invención, el copolímero (A1) comprende por lo menos un monómero neutro (b1), por lo menos un monómero aniónico (b2) y por lo menos un monómero catiónico (b3).

15 En esta forma de realización se ha acreditado usar el monómero neutro (b1) en una cantidad de 20 a 95 % en peso, preferentemente, 30 a 90 % en peso y los monómeros iónicos (b2) y (b3) juntos en una cantidad de 4,9 a 79,9 % en peso, preferentemente, 20 a 69,9 % en peso, siendo preciso que la cantidad total de los monómeros (b) juntos ascienda a del 70 al 99,9 % en peso. En una forma de realización preferida, la relación molar de los monómeros aniónicos (b2) usados y de los monómeros catiónicos (b3) (b2)/(b3) asciende a 0,5 a 1,5, preferentemente, a 0,7 a 1,3, con especial preferencia, a 0,8 a 1,2 y, por ejemplo, a 0,9 a 1,1. Esta medida permite obtener copolímeros, que reaccionan en forma sumamente insensible a cargas de sal.

20

25 Ejemplos de tales copolímeros preferidos (A1) son copolímeros que comprenden por lo menos un monómero (a), así como una acrilamida o uno de los derivados de acrilamida mencionados anteriormente, así como monómero (b2) monómeros que comprenden grupos ácido sulfónico, especialmente, los monómeros que comprenden grupos ácido sulfónico mencionados anteriormente y con especial preferencia, AMPS, y como monómero (b3) una sal de 3-trimetilamoniopropilacrilamida.

El copolímero (A1) se prepara, preferentemente, fotoquímicamente, valiéndose de la polimerización en gel ya descrita anteriormente.

30 Los copolímeros (A1) presentan, preferentemente, un peso molecular promedio en peso Mw de 1.000.000 g/mol a 20.000.000 g/mol, con especial preferencia, de 5.000.000 g/mol a 20.000.000 g/mol y, especialmente, de 10.000.000 g/mol a 20.000.000 g/mol.

35 Los copolímeros (A1) se caracterizan por el uso descrito para la explotación, extracción y entubación, especialmente, la extracción terciaria de petróleo, por ser especialmente estables al calor y a sal. Además, el uso de acuerdo con la invención de los monómeros (a) de la fórmula (I) conduce a copolímeros con una proporción especialmente baja de gel. De este modo se evita eficazmente una obstrucción del yacimiento de petróleo.

Segundo uso preferido y copolímeros (A2) y (A3) preferidos para este uso

40 En una segunda forma de realización preferida de la invención pueden usarse los copolímeros de acuerdo con la invención como aditivos para sistemas acuosos de materiales de construcción que contienen sistemas de aglutinantes hidráulicos. Ejemplos de tales sistemas de aglutinantes hidráulicos comprenden cemento, cal, yeso o anhidrito.

45 Ejemplos de tales sistemas de materiales de construcción comprenden sistemas de materiales de construcción no fluidos, tales como pegamentos de azulejos y losetas, enlucidos o masas para juntas, así como sistemas de materiales de construcción fluidos, tales como emplastes autonivelantes para suelos, mortero de relleno y de reparación, solados flotantes, hormigón canalizado, hormigón autocompactante, hormigón subacuático o mortero subacuático.

Las cantidades preferentemente usadas de los copolímeros de acuerdo con la invención varían, dependiendo del tipo de uso, entre el 0,001 y el 5 % en peso, con respecto al peso seco del sistema de material de construcción.

50 Los copolímeros de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención pueden usarse también en combinación con derivados de polisacáridos no iónicos, tales como metilcelulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), así como goma Welan o goma Diutan.

En aplicaciones de morteros secos (por ejemplo adhesivos para azulejos, mortero de relleno, enlucidos, solados flotantes) se usan los copolímeros de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención en forma de polvo. En este caso es recomendable seleccionar la distribución de tamaño de las partículas mediante adaptación de los parámetros de molienda de tal forma que el diámetro de partícula medio sea menor que 100 μm y el porcentaje de

partículas con un diámetro de partícula por encima de 200 μm ascienda a menos de 2 % en peso. Son preferidos aquellos polvos cuyo diámetro de partícula medio sea inferior a 60 μm y en los que el porcentaje de partículas con un diámetro de partícula por encima de 120 μm ascienda a menos de 2 % en peso. Son especialmente preferidos aquellos polvos cuyo diámetro de partícula medio sea inferior a 50 μm , y en los que el porcentaje de partículas con un diámetro de partícula por encima de 100 μm sea de menos del 2 % en peso.

En hormigón se usan los copolímeros de acuerdo con la invención, preferentemente, en forma de soluciones acuosas. Para preparar las soluciones son especialmente adecuados granulados más gruesos de copolímeros de acuerdo con la invención con un diámetro de partícula medio de entre 300 μm y 800 μm , ascendiendo el porcentaje de partículas con un diámetro de partícula por debajo de 100 μm a menos del 2 % en peso. Lo mismo vale cuando se disuelven los copolímeros de acuerdo con la invención en otros aditivos para hormigón o formulaciones de aditivos de hormigón (por ejemplo en un disolvente).

Para el uso preferido indicado anteriormente como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos puede usarse además del copolímero de asociación hidrófoba A1 de acuerdo con la invención, preferentemente, el copolímero de asociación hidrófoba (A2) descrito a continuación.

Por tanto, la invención se refiere en una forma de realización preferida a un copolímero de asociación hidrófoba preferido (A2). El copolímero preferido (A2) es adecuado, especialmente, como aditivo para sistemas de materiales de construcción no fluidos, tales como pegamentos de azulejos y losetas, enlucidos o masas para juntas.

En el copolímero de asociación hidrófoba (A2) se usan los monómeros (a) en una cantidad del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente, 1 a 10 % en peso y con especial preferencia, 1,5 a 8 % en peso. Preferentemente, el copolímero (A2) contiene solamente monómeros (a), (b) y (d) y con especial preferencia, solamente monómeros (a) y (b).

Los monómeros (a) pueden ser exclusivamente monómeros (a) de la fórmula (I), pero en una forma de realización preferida pueden usarse en el copolímero (A2) también los monómeros (a) de la fórmula (I) en mezcla con otros monómeros de asociación hidrófoba, preferentemente, aquellos de la fórmula general $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)\text{-COO-}(-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}^6)\text{-O-})_q\text{-R}^7$ (IIa) y/o $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)\text{-O-}(-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}^6)\text{-O-})_q\text{-R}^7$ (IIb). Los significados de los restos y subíndices, así como los márgenes preferidos ya se han indicado. En tal mezcla debería ascender el porcentaje de los monómeros de la fórmula (I), por regla general, a por lo menos 25 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros (a), preferentemente, a del 40 al 90 % en peso y, por ejemplo, del 40 al 60 % en peso. Monómeros (a) preferidos de la fórmula (I) ya se indicaron anteriormente.

El copolímero (A2) comprende como monómeros (b) por lo menos un monómero neutro (b1), así como por lo menos un monómero aniónico (b2) y/o por lo menos un monómero catiónico (b3), preferentemente, por lo menos un monómero neutro (b1), así como por lo menos un monómero catiónico (b3).

Ejemplos de monómeros (b1), (b2) y (b3) adecuados ya se han indicado

Los monómeros neutros (b1) contenidos en el copolímero (A2) son, preferentemente, acrilamida o metacrilamida, así como sus derivados, tales como por ejemplo, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida, N-metilolacrilamida, así como derivados de N-vinilo tales como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama. Monómeros (b1) preferidos en el copolímero (A2) son acrilamida, metacrilamida y N-vinilpirrolidona.

Los monómeros aniónicos (b2) en el copolímero (A2) son monómeros que comprenden grupos ácidos, preferentemente, monómeros que comprenden por lo menos un grupo seleccionado entre los grupos carboxilo -COOH, grupos ácido sulfónico -SO₃H o grupos ácido fosfónico -PO₃H₂.

Los monómeros aniónicos (b2) en el copolímero (A2) son, preferentemente, monómeros que comprenden grupos ácido sulfónico -SO₃H. Ejemplos de monómeros preferidos comprenden ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanosulfónico y ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico, especialmente, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS).

Los monómeros catiónicos (b3) contenidos en el copolímero (A2) son, preferentemente, los monómeros mencionados anteriormente de las fórmulas $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^6)\text{-CO-NR}^{14}\text{-R}^{12}\text{-NR}^{13}_3\text{X-}$ (Va) y/o $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^6)\text{-COO-R}^{12}\text{-NR}^{13}_3\text{X-}$ (Vb), donde los restos y los márgenes o especies preferidos tienen las definiciones indicadas anteriormente. Es especialmente preferido el cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida (DIMAPAQUAT).

En los copolímeros (A2) asciende la cantidad de los monómeros aniónicos (b2) y de los monómeros catiónicos (b3), por regla general, a 25 a 80 % en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros, preferentemente, 40 a 75 % en peso con especial preferencia, 45 a 70 % en peso y la cantidad de los monómeros neutros (b1) a 15 a 60 % en peso, preferentemente, 20 a 50 % en peso, siendo preciso que la suma de los monómeros (b1) y (b2) y (b3) ascienda en total a del 70 al 99,9 % en peso. Los monómeros (a) se usan en las cantidades mencionadas al comienzo.

Copolímeros (A2) preferidos comprenden o bien un monómero aniónico (b2) o bien un monómero (b3) en las cantidades ya indicadas. Cuando se utilice una mezcla de (b2) y (b3) básicamente puede seleccionarse libremente la relación ponderal (b2) / (b3).

5 Para el uso preferido indicado anteriormente como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos puede usarse también el copolímero de asociación hidrófoba (A3) abajo descrito. Por tanto, la invención se refiere en una tercera forma de realización preferida a un copolímero de asociación hidrófoba (A3). El copolímero preferido (A3) es adecuado, especialmente, como aditivo para sistemas de materiales de construcción fluidos, especialmente, para hormigón, solados flotantes, emplastes autonivelantes y morteros de relleno.

10 En el copolímero de asociación hidrófoba (A3) se usan los monómeros (a) en una cantidad del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente, 1 a 10 % en peso y con especial preferencia, 1,5 a 8 % en peso. El copolímero (A3) contiene, preferentemente, solamente monómeros (a), (b) y (d) y con especial preferencia, solamente monómeros (a) y (b).

15 Los monómeros (a) pueden ser exclusivamente monómeros (a) de la fórmula (I), pero en una forma de realización preferida pueden usarse en el copolímero (A3) también los monómeros (a) de la fórmula (I) en mezcla con otros monómeros de asociación hidrófoba, preferentemente, aquellos de la fórmula general $H_2C=C(R^1)-COO-(-CH_2-CH(R^6)-O)_\alpha-R^7$ (IIa) y/o $H_2C=C(R^1)-O-(-CH_2-CH(R^6)-O)_\alpha-R^7$ (IIb). Los significados de los restos y subíndices, así como los márgenes preferidos ya se indicaron al comienzo. En tal mezcla debería ascender el porcentaje de los monómeros de la fórmula (I), por regla general, a por lo menos un 25 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros (a), preferentemente, a del 40 al 90 % en peso y por ejemplo, del 40 al 60 % en peso.

20 Monómeros (a) preferidos de la fórmula (I) ya se mencionaron anteriormente.

El copolímero (A3) comprende como monómeros (b) por lo menos un monómero neutro (b1), así como por lo menos un monómero aniónico (b2). Ejemplos de monómeros (b1) y (b2) adecuados ya se han mencionado.

25 Los monómeros neutros (b1) contenidos en el copolímero (A3) son acrilamida o metacrilamida, así como sus derivados, tales como por ejemplo, N- metil(met)acrilamida, N, N'-dimetil(met)acrilamida, N-metilolacrilamida, así como derivados de N-vinilo, tales como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona o N-vinilcaproactama. Monómeros (b1) preferidos en el copolímero (A3) son acrilamida, metacrilamida y N-vinilpirrolidona.

Los monómeros aniónicos (b2) contenidos en el copolímero (A3) son monómeros que comprenden grupos ácidos, preferentemente, monómeros que comprenden por lo menos un grupo seleccionado entre los grupos carboxilo -COOH, grupos ácido sulfónico -SO₃H o grupos ácido fosfónico -PO₃H₂.

30 Preferentemente, los monómeros aniónicos (b2) contenidos en el copolímero (A3) son monómeros que comprenden grupos ácido sulfónico -SO₃H. Ejemplos de monómeros preferidos comprenden ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil-butanosulfónico y ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico, prefiriéndose el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS).

35 En los copolímeros preferidos (A3) la cantidad de los monómeros aniónicos (b2) asciende, por regla general, a del 25 al 94,9 % en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros, preferentemente, a 50 a 90 % en peso, con especial preferencia, 60 a 90 % en peso, y la cantidad de los monómeros neutros (b1) a del 5 al 50 % en peso, preferentemente, 5 a 30 % en peso, siendo preciso que la suma de los monómeros (b1) y (b2) ascienda a del 70 al 99,9 % en peso. Los monómeros (a) se usan en las cantidades mencionadas anteriormente.

40 En el uso como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción puede ser ventajoso usar adicionalmente monómeros reticulantes (d). Así reciben los copolímeros de asociación hidrófoba de la invención (A1), (A2) y (A3) una estructura ligeramente ramificada o reticulada.

45 Ejemplos de monómeros preferidos (d) comprenden trialilamina, cloruro de trialilmetilamonio, cloruro de tetraalilamonio, N,N'-metilenbisacrilamida, trietilenglicolbismetacrilato, trietilenglicolbisacrilato, polietilenglicol(400)-bismetacrilato y polietilenglicol(400)-bisacrilato.

La cantidad de los monómeros (d) es determinada por el experto en la materia según las propiedades deseadas de los copolímeros. Pero los monómeros (d) se deben usar solamente en aquellas cantidades que no afecten la solubilidad en agua de los copolímeros de asociación hidrófoba de la invención. Por regla general, la cantidad de los monómeros (d) no deberá superar un 1 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros usados.

50 Preferentemente, no se debería usar más de 0,5 % en peso y con especial preferencia, como máximo, 0,1 % en peso; un experto en la materia puede sin embargo determinar fácilmente la cantidad máxima en que pueden usarse los monómeros (d).

Tercer uso preferido y copolímeros (A4) preferidos para este uso

55 En una cuarta forma de realización preferida de la invención se trata de un copolímero de asociación hidrófoba (A4). El copolímero (A4) es, por regla general, una dispersión acuosa. Tales copolímeros son adecuados, especialmente,

como espesantes en el campo de los agentes de lavado y limpieza, formulaciones cosméticas y aplicaciones químico-técnicas.

5 El copolímero (A4) comprende además de los monómeros (a) por lo menos un monómero que presenta grupos ácidos (b), así como por lo menos un monómero (c). Naturalmente, pueden usarse también diferentes monómeros (c).

Monómeros (a) preferidos ya se han indicado al comienzo.

10 Los monómeros que presentan grupos ácidos (b) contenidos en el copolímero (A4) son, preferentemente, los monómeros (b2) ya mencionados anteriormente. Preferentemente, se trata de monómeros que llevan grupos ácido carboxílico, tales como, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, con especial preferencia, se trata de ácido (met)acrílico.

15 En el caso de los monómeros (c) se trata, preferentemente, de por lo menos un (met)acrilato de la fórmula general $H_2C=C(R^{16})-COOR^{18}$, en la que R^{16} y R^{18} tienen las definiciones indicadas anteriormente. Ejemplos de tales monómeros (c) son ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo o (met)acrilato de 2-propilheptilo.

Preferentemente, el copolímero (A4) comprende por lo menos un (met)acrilato en el que R^9 representa un resto de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente, 4 a 8 átomos de carbono. Ejemplos comprenden (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo o (met)acrilato de 2-propilheptilo.

20 En el copolímero de asociación hidrófoba (A4) se usan los monómeros (a) en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente, 0,5 a 15 % en peso y con especial preferencia, 2 a 12 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero.

La cantidad de los monómeros (b) asciende en caso de los copolímeros (A4) a del 25 al 94,9 % en peso, preferentemente, 25 a 50 % en peso y con especial preferencia, 25 a 40 % en peso.

25 La cantidad de los monómeros (c) asciende en caso de los copolímeros (A4) a del 5 al 74,9 % en peso, preferentemente, del 25 al 74,5 % en peso y con especial preferencia, 50 a 70 % en peso

30 Los copolímeros de acuerdo con la invención (A4) son adecuados, especialmente, como espesantes o modificadores reológicos en masas de extensión, por ejemplo, para agentes de lavado, coadyuvantes de lavado como p.ej. *pre-spotter* (quitamanchas prelavado), suavizantes, formulaciones cosméticas, formulaciones farmacéuticas, alimentos, masas de extensión, formulaciones para la fabricación de textiles, pastas de imprenta para textiles, tintas de imprenta, pastas de imprenta para la impresión de textiles, pinturas, dispersiones de pigmento, formulaciones acuosas para la generación de espumas, mezclas descongelantes, por ejemplo, para aviones, formulaciones para la industria de construcción, tales como por ejemplo, aditivos para sistemas de construcción acuosos a base de vehículos hidráulicos, tales como cemento, cal, yeso y anhidrito, así como en sistemas de pintura y recubrimiento basados en agua.

35 Es especialmente preferido el uso en agentes de lavado y limpieza líquidos. Agentes de lavado y limpieza líquidos comprenden además de un copolímero (A4) uno o varios tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros, así como otros aditivos típicos para detergentes. Son preferidas las mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos. El contenido total en tensioactivos en el agente de lavado o limpieza asciende, preferentemente, a 0,5 a 80 % en peso y con especial preferencia, a 0,5 a 50 % en peso, con respecto al agente de lavado y limpieza total. Tensioactivos adecuados son conocidos para el experto en la materia y se divulgan, por ejemplo, en el documento WO 2009/019225, página 8, línea 34 hasta la página 12, línea 37.

40 En el caso de los otros componentes se trata de una o varias sustancias seleccionadas del grupo de los estructurantes, blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, reguladores del pH, odorantes, sustancias portadoras de perfume, agentes fluorescentes, colorantes, hidrótopos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes antiredepósito, blanqueantes ópticos, inhibidores de agrisado, inhibidores de encogimiento, agentes antiarruga, inhibidores de la transferencia de color, sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión, antiestáticos, coadyuvantes de planchado, agentes repelentes e impregnantes, agentes hinchantes y antideslizantes, así como absorbentes de rayos UV. Tales aditivos de los agentes de limpieza son conocidos por el experto en la materia y se divulgan, por ejemplo, en el documento WO 2009/019225, página 12, línea 39 hasta la página 24, línea 4.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención en más detalle:

Parte A) Preparación de los monómeros (I)

Preparación de un hidroxibutilvinileteralcoxilato/hidroxibutilvinileteralcoxilato con 22 unidades de OE y 8 unidades de

PeO (monómero M1):

5 En un autoclave con agitación de 1 l de acero inoxidable se dispusieron previamente 52,3 g de hidroxibutilvinil éter. A continuación se dosificaron 2,99 g de KOMe (al 32 % en MeOH) y se eliminó el metanol a 80 °C y aproximadamente 3 kPa. A continuación, se calentó hasta 140 °C, se barrió el reactor con nitrógeno y se ajustó una presión previa de nitrógeno de 100 kPa. A continuación, se dosificaron 436 g de OE en el plazo de aproximadamente 3,5 h. Después de una reacción posterior de media hora a 140 °C se enfrió el reactor a 125 °C y se dosificaron en el plazo de 3,0 h, en total, 310 g de óxido de penteno. La reacción posterior tuvo lugar durante la noche.

10 El producto tenía un índice de OH de 34,2 mg de KOH/g (teoría: 31,6 mg de KOH/g). El índice de OH se determinó mediante el método ESA.

Preparación de un hidroxibutilvinileteralcoxilato con 22 unidades de OE y 12 unidades de OPe (monómero M2):

15 En un autoclave con agitación de 1 l de acero inoxidable se dispusieron 44,1 g de hidroxibutilviniléter. A continuación se dosificaron 3,12 g de KOMe (al 32 % en MeOH) y se eliminó el metanol a 80 °C y aproximadamente 3 kPa. A continuación, se calentó hasta 140 °C, se barrió el reactor con nitrógeno y se ajustó una presión previa de nitrógeno de 100 kPa. A continuación, se dosificaron 368 g de OE en el plazo de aproximadamente 3 h. Después de una reacción posterior de media hora a 140 °C se enfrió el reactor a 125 °C y se dosificaron en el plazo de 3,5 h, en total, 392 g de óxido de penteno. La reacción posterior tuvo lugar durante la noche.

El producto tenía un índice de OH de 31,9 mg de KOH/g (teoría: 26,5 mg de KOH/g). El índice de OH se determinó mediante el método ESA.

Preparación de un hidroxibutilvinileteralcoxilato con 22 unidades de OE y 16 unidades de OPe (monómero M3):

20 En un autoclave con agitación de 1 l de acero inoxidable se dispusieron 37,8 g de hidroxibutilviniléter. A continuación se dosificaron 3,01 g de KOMe (al 32 % en MeOH) y se eliminó el metanol a 80 °C y aproximadamente 3 kPa. A continuación, se calentó hasta 140 °C, se barrió el reactor con nitrógeno y se ajustó una presión previa de nitrógeno de 100 kPa. A continuación, se dosificaron 315 g de OE en el plazo de aproximadamente 3 h. Después de una reacción posterior de media hora a 140 °C se enfrió el reactor a 125 °C y se dosificaron en el plazo de 4,5 h, en total, 448 g de óxido de penteno. La reacción posterior tuvo lugar durante la noche.

25 El producto tenía un índice de OH de 25,2 mg de KOH/g (teoría: 22,7 mg de KOH/g). El índice de OH se determinó mediante el método ESA.

Preparación de un hidroxibutilvinileteralcoxilato con 22 unidades de OE y 20 unidades de OPe (monómero M4):

30 En un autoclave con agitación de 1 l de acero inoxidable se dispusieron 33,2 g de hidroxibutilviniléter. A continuación se dosificaron 3,01 g de KOMe (al 32 % en MeOH) y se eliminó el metanol a 80 °C y aproximadamente 3 kPa. A continuación, se calentó hasta 140 °C, se barrió el reactor con nitrógeno y se ajustó una presión previa de nitrógeno de 100 kPa. A continuación, se dosificaron 277 g de OE en el plazo de aproximadamente 2,5 h. Después de una reacción posterior de media hora a 140 °C se enfrió el reactor a 125 °C y se dosificaron en el plazo de 5 h, en total, 492 g de óxido de penteno. La reacción posterior tuvo lugar durante la noche.

35 El producto tenía un índice de OH de 23,2 mg de KOH/g (teoría: 20,0 mg de KOH/g). El índice de OH se determinó mediante el método ESA.

Preparación de un hidroxibutilvinileteralcoxilato con 68 unidades de OE y 8 unidades de OPe (monómero M5):

40 En un autoclave con agitación de 1 l de acero inoxidable se dispusieron 24,3 g de hidroxibutilviniléter. A continuación se dosificaron 2,98 g de KOMe (al 32 % en MeOH) y se eliminó el metanol a 80 °C y aproximadamente 3 kPa. A continuación, se calentó hasta 140 °C, se barrió el reactor con nitrógeno y se ajustó una presión previa de nitrógeno de 100 kPa. A continuación, se dosificaron 627 g de OE en el plazo de aproximadamente 5,5 h. Después de una reacción posterior de media hora a 140 °C se enfrió el reactor a 125 °C y se dosificaron en el plazo de 2,5 h, en total, 144 g de óxido de penteno. La reacción posterior tuvo lugar durante la noche.

45 El producto tenía un índice de OH de 17,6 mg de KOH/g (teoría: 14,7 mg de KOH/g). El índice de OH se determinó mediante el método ESA.

Preparación de un hidroxibutilvinileteralcoxilato con 22 unidades de OE y 12 unidades de OPe (monómero M6):

50 En un autoclave con agitación de 1 l de acero inoxidable se dispusieron 22,5 g de hidroxibutilviniléter. A continuación se dosificaron 3,01 g de KOMe (al 32 % en MeOH) y se eliminó el metanol a 80 °C y aproximadamente 3 kPa. A continuación, se calentó hasta 140 °C, se barrió el reactor con nitrógeno y se ajustó una presión previa de nitrógeno de 100 kPa. A continuación, se dosificaron 580 g de OE en el plazo de aproximadamente 5 h. Después de una reacción posterior de media hora a 140 °C se enfrió el reactor a 125 °C y se dosificaron en el plazo de 3,0 h, en total, 200 g de óxido de penteno. La reacción posterior tuvo lugar durante la noche.

El producto tenía un índice de OH de 16,8 mg de KOH/g (teoría: 13,5 mg de KOH/g). El índice de OH se determinó mediante el método ESA.

Preparación de un hidroxibutilvinilaterialcoxilato con 132 unidades de OE y 8 unidades de OPe (monómero M7):

- 5 En un autoclave con agitación de 1 l de acero inoxidable se dispusieron 14,1 g de hidroxibutilviniléter. A continuación se dosificaron 3,02 g de KOMe (al 32 % en MeOH) y se eliminó el metanol a 80 °C y aproximadamente 3 kPa. A continuación, se calentó hasta 140 °C, se barrió el reactor con nitrógeno y se ajustó una presión previa de nitrógeno de 100 kPa. A continuación, se dosificaron 706 g de OE en el plazo de aproximadamente 8 h. Después de una reacción posterior de media hora a 140 °C se enfrió el reactor. Al día siguiente se dosificaron a 125 °C en el plazo de 2,0 h, en total, 83,6 g de óxido de penteno. Siguió una reacción posterior de 5 horas a 125 °C.
- 10 El producto tenía un índice de OH de 10,2 mg de KOH/g (teoría: 8,5 mg de KOH/g). El índice de OH se determinó mediante el método ESA.

Los datos de los monómeros M1 a M7 sintetizados están resumidos en la siguiente tabla 1. Todos los monómeros presentan un grupo OH terminal.

Tabla 1: Monómeros (I) sintetizados

Monómero N ^o	Alcohol	Bloque 1 Número de las unidades de OE	Bloque 2		Índice de OH [mg KOH / g]
			Óxido de alquileo	Número de unidades	
M1	4-hidroxibutilvinil éter	22	óxido de penteno	8	34,2
M2	4-hidroxibutilvinil éter	22	óxido de penteno	12	31,9
M3	4-hidroxibutilvinil éter	22	óxido de penteno	16	25,2
M4	4-hidroxibutilvinil éter	22	óxido de penteno	20	23,2
M5	4-hidroxibutilvinil éter	68	óxido de penteno	8	17,6
M6	4-hidroxibutilvinil éter	68	óxido de penteno	12	16,8
M7	4-hidroxibutilvinil éter	132	óxido de penteno	8	10,2

- 15 Para los ensayos comparativos se usaron monómeros comerciales de asociación hidrófoba de la siguiente fórmula general: H₂C=C(CH₃)-COO-(OE)_x-R.
- R y x en los monómeros M8 y M9 tienen los siguientes significados:
- M8: x = 25, R=triestirilfenilo
M9: x = 7, R= n-dodecilo

20 Parte B) Preparación de los copolímeros de asociación hidrófoba

Parte B-1) Preparación de copolímeros de asociación hidrófoba del tipo (A1)

Ejemplo 1:

- 25 Copolímero anfótero de asociación hidrófoba del tipo (A1) a partir de acrilamida (35,9 % en peso), un monómero aniónico (ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de Na, 32,1 % en peso), un monómero catiónico (cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida, 31,0 % en peso), así como el monómero de acuerdo con la invención M1 (1 % en peso)

En un matraz de tres bocas de 2 l, dotado de agitador y termómetro, se mezclaron entre sí los siguientes componentes:

- 30 139,1 g de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en agua; 17,6 % en moles),
1,2 g de antiespumante de silicona,
2,4 g de dietilentriaminpentaacetato pentasódico (formador de complejos),
111,6 g de cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida (solución al 60 % en agua; 18,8 % en moles),
160,1 de acrilamida (solución al 50 % en agua; 63,5 % en moles),
- 35 2,1 g de monómero M1

12 g de urea

Como regulador del peso molecular se agregaron 1,5 g de hipofosfito de sodio (solución al 0,1 % en agua). La solución se ajustó con solución de hidróxido de sodio al 20 % a pH 6, se inertizó por barrido con nitrógeno durante 10 minutos y se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. La solución se transvasó a un recipiente de plástico y luego se agregaron sucesivamente 150 ppm de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)-diclorhidrato (como solución al 1 % en peso), 10 ppm de hidroperóxido de terc-butilo (como solución al 0,1 %) y 20 ppm de hidroximetanosulfonato de sodio (como solución al 1 % en peso). La polimerización se inició por irradiación con luz UV (dos tubos de Philips; Cleo Performance 40 W). Después de aproximadamente 2 h se sacó el gel duro del recipiente de plástico y se cortó con tijeras en cubos de aproximadamente 5 cm x 5 cm x 5 cm. Antes de desmenuzar los cubos de gel mediante una picadora de carne convencional, se recubrieron con un agente de desmoldeo comercial. El agente de desmoldeo era una emulsión de polidimetilsiloxano, que se diluyó 1:20 con agua. El granulado de gel obtenido se distribuyó uniformemente sobre rejillas de secado y se secó en un armario de desecación de ventilación forzada a aproximadamente 90 a 120 °C a vacío hasta peso constante.

Ejemplo de comparación 1:

15 Polímero análogo al Ejemplo 1, pero sin monómero de asociación hidrófoba

En un matraz de tres bocas de 2 l, dotado de agitador y termómetro, se mezclaron entre sí los siguientes componentes:

139,1 g de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en agua; 17,4 % en moles),
 1,2 g de antiespumante de silicona,
 2,4 g de dietilentriaminpentaacetato pentasódico (formador de complejos),
 111,6 g de cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida (solución al 60 % en agua; 18,5 % en moles),
 164,5 g de acrilamida (solución al 50 % en agua; 64,2 % en moles),
 12 g de urea

25 La solución se ajustó con solución de hidróxido de sodio al 20 % a pH 6, se inertizó por barrido con nitrógeno durante 10 minutos y se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. La solución se transvasó a un recipiente de plástico y luego se agregaron sucesivamente 150 ppm de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)-diclorhidrato (como solución al 1 % en peso), 10 ppm de hidroperóxido de terc-butilo (como solución al 0,1 %) y 20 ppm de hidroximetanosulfonato de sodio (como solución al 1 % en peso). La polimerización se inició por irradiación con luz UV (dos tubos de Philips; Cleo Performance 40 W). Después de aproximadamente 2 h se sacó el gel duro del recipiente de plástico y se cortó con tijeras en cubos de aproximadamente 5 cm x 5 cm x 5 cm. Antes de desmenuzar los cubos de gel mediante una picadora de carne convencional, se recubrieron con un agente de desmoldeo comercial. El agente de desmoldeo era una emulsión de polidimetilsiloxano, que se diluyó 1:20 con agua. El granulado de gel obtenido se distribuyó uniformemente sobre rejillas de secado y se secó en un armario de desecación de ventilación forzada a aproximadamente 90 a 120 °C a vacío hasta peso constante.

Ejemplo de comparación 2:

Polímero análogo al Ejemplo 1, pero en lugar del monómero de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención se usó el monómero M8.

40 En un matraz de tres bocas de 2 l, dotado de agitador y termómetro, se mezclaron entre sí los siguientes componentes:

139,1 g de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en agua; 17,6 % en moles),
 1,2 g de antiespumante de silicona,
 2,4 g de dietilentriaminpentaacetato pentasódico (formador de complejos),
 45 111,6 g de cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida (solución al 60 % en agua; 18,8 % en moles),
 155,2 g de acrilamida (solución al 50 % en agua; 63,5 % en moles),
 3,5 g de monómero M8,
 12 g de urea

50 Como regulador del peso molecular se agregaron 1,5 g de hipofosfito de sodio (solución al 0,1 % en agua). La solución se transvasó a un recipiente de plástico y luego se agregaron sucesivamente 150 ppm de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)-diclorhidrato (como solución al 1 % en peso), 10 ppm de hidroperóxido de terc-butilo (como solución al 0,1 %) y 20 ppm de hidroximetanosulfonato de sodio (como solución al 1 % en peso). La polimerización se inició por irradiación con luz UV (dos tubos de Philips; Cleo Performance 40 W). Después de aproximadamente 2 h se sacó el gel duro del recipiente de plástico y se cortó con tijeras en cubos de aproximadamente 5 cm x 5 cm x 5 cm. Antes de desmenuzar los cubos de gel mediante una picadora de carne convencional, se recubrieron con un agente de desmoldeo comercial. El agente de desmoldeo era una emulsión de polidimetilsiloxano, que se diluyó 1:20 con agua. El granulado de gel obtenido se distribuyó uniformemente sobre rejillas de secado y se secó en un

armario de desecación de ventilación forzada a aproximadamente 90 a 120 °C a vacío hasta peso constante.

Ejemplo de comparación 3:

Polímero análogo al Ejemplo 1, pero en lugar del monómero de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención se usó el monómero M9.

5 En un matraz de tres bocas de 2 l, dotado de agitador y termómetro, se mezclaron entre sí los siguientes componentes:

- | | | |
|----|---------|--|
| | 139,0 g | de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en agua; 17,6 % en moles), |
| | 1,2 g | de antiespumante de silicona, |
| 10 | 2,4 g | de dietilentriaminpentaacetato pentasódico (formador de complejos), |
| | 111,6 g | de cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida (solución al 60 % en agua; 18,8 % en moles), |
| | 155,2 g | de acrilamida (solución al 50 % en agua; 63,4 % en moles), |
| | 2,2 g | de monómero M9, |
| | 12 g | de urea |

15 Como regulador del peso molecular se agregaron 1,5 g de hipofosfito de sodio (solución al 0,1 % en agua). La solución se transvasó a un recipiente de plástico y luego se agregaron sucesivamente 150 ppm de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)-diclorhidrato (como solución al 1 % en peso), 10 ppm de hidroperóxido de terc-butilo (como solución al 0,1 %) y 20 ppm de hidroximetanosulfonato de sodio (como solución al 1 % en peso). La polimerización se inició por irradiación con luz UV (dos tubos de Philips; Cleo Performance 40 W). Después de aproximadamente 2 h

20 se sacó el gel duro del recipiente de plástico y se cortó con tijeras en cubos de aproximadamente 5 cm x 5 cm x 5 cm. Antes de desmenuzar los cubos de gel mediante una picadora de carne convencional, se recubrieron con un agente de desmoldeo comercial. El agente de desmoldeo era una emulsión de polidimetilsiloxano, que se diluyó 1:20 con agua. El granulado de gel obtenido se distribuyó uniformemente sobre rejillas de secado y se secó en un armario de desecación de ventilación forzada a aproximadamente 90 a 120 °C a vacío hasta peso constante.

25 Ejemplos 2 a 8:

Copolímero de asociación hidrófoba del tipo (A1) a partir de acrilamida (48 % en peso) y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (50 % en peso), así como un monómero de asociación hidrófoba de acuerdo con la invención (2 % en peso)

30 En un matraz de tres bocas de 2 l, dotado de agitador y termómetro, se mezclaron entre sí los siguientes componentes:

- | | | |
|----|---------|--|
| | 290 g | de agua destilada |
| | 242,5 g | de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en agua; 24,7 % en moles), |
| | 1,2 g | de antiespumante de silicona, |
| 35 | 2,4 g | de dietilentriaminpentaacetato pentasódico (formador de complejos), |
| | 228,8 g | de acrilamida (solución al 50 % en agua; 75,2 % en moles), |
| | 4,6 g | de uno de los monómero M1 a M7 (de acuerdo con la tabla) |

40 La solución se ajustó con solución de hidróxido de sodio al 20 % a pH 6, se inertizó por barrido con nitrógeno durante 10 minutos y se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. La solución se transvasó a un recipiente de plástico y luego se agregaron sucesivamente 200 ppm de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)-diclorhidrato (como solución al 1 % en peso). 10 ppm de hidroperóxido de terc-butilo (como solución al 0,1 %), 5 ppm de FeSO₄*7H₂O (como solución al 1 % en peso) y 6 ppm de bisulfito de sodio (como solución al 1 % en peso). La polimerización se inició por irradiación con luz UV (dos tubos de Philips; Cleo Performance 40 W). Después de aproximadamente 2 h se sacó el gel duro del recipiente de plástico y se cortó con tijeras en cubos de aproximadamente 5 cm x 5 cm x 5 cm. Antes de

45 desmenuzar los cubos de gel mediante una picadora de carne convencional, se recubrieron con un agente de desmoldeo comercial. El agente de desmoldeo era una emulsión de polidimetilsiloxano, que se diluyó 1:20 con agua. El granulado de gel obtenido se distribuyó uniformemente sobre rejillas de secado y se secó en un armario de desecación de ventilación forzada a aproximadamente 90 a 120 °C a vacío hasta peso constante.

Parte B-2) Preparación de los copolímeros de asociación hidrófoba de los tipos (A2) y (A3)

50 Ejemplo 9

Copolímero de asociación hidrófoba del tipo (A2) a partir de acrilamida (33 % en peso), cloruro de 3-(acrilamino)propil-trimetilamonio (57 % en peso), ácido acrílico (2 % en peso) y una mezcla del monómero de asociación hidrófoba M8 (3 % en peso) y el monómero de acuerdo con la invención M5 (5 % en peso)

En un matraz de tres bocas de 2 l, dotado de agitador y termómetro, se mezclaron entre sí los siguientes

componentes:

- 5 170 g de agua destilada,
1,6 g de antiespumante de silicona,
2,4 g de dietilentriaminpentaacetato pentasódico (formador de complejos),
5,8 g de ácido acrílico (al 99,5 % en peso; 3,6 % en moles),
273,6 g de cloruro de 3-(acrilamino-)propil-trimetilamonio (solución al 60 % en agua; 35,7 % en moles),
190,5 g de acrilamida (solución al 50 % en agua; 60,3 % en moles),
14,4 g de monómero M8 (solución al 60 % en agua),
14,4 g de monómero M5 (0,2 % en moles),
- 10 Como regulador del peso molecular se agregó 0,5 g de ácido fórmico (solución al 10 % en peso en agua). La solución se ajustó con solución de hidróxido de sodio al 20 % a pH 7, se inertizó enjuagando durante 5 minutos con nitrógeno y se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. La solución se transvasó a un recipiente de plástico y luego se agregaron sucesivamente 250 ppm de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)-diclorhidrato (como solución al 1 % en peso),
- 15 20 ppm de hidroperóxido de terc-butilo (como solución al 0,1 %) y 30 ppm de bisulfito de sodio (como solución al 1 % en peso). La polimerización se inició por irradiación con luz UV (dos tubos de Philips; Cleo Performance 40 W). Después de aproximadamente 2 h se sacó el gel duro del recipiente de plástico y se cortó con tijeras en cubos de aproximadamente 5 cm x 5 cm x 5 cm. Antes de desmenuzar los cubos de gel mediante una picadora de carne convencional, se recubrieron con un agente de desmoldeo comercial. El agente de desmoldeo era una emulsión de polidimetilsiloxano, que se diluyó 1:20 con agua. El granulado de gel obtenido se distribuyó uniformemente sobre
- 20 rejillas de secado y se secó en un armario de desecación de ventilación forzada a aproximadamente 90 a 120 °C a vacío hasta peso constante.

Ejemplo 10:

- 25 Copolímero de asociación hidrófoba del tipo (A2) a partir de dimetilacrilamida (32 % en peso), cloruro de 3-(acrilamino-)propil-trimetilamonio (59 % en peso), ácido acrílico (2 % en peso) y una mezcla del monómero de asociación hidrófoba M8 (2 % en peso) y un monómero de acuerdo con la invención M5 (5 % en peso)

Se procedió como en el Ejemplo 9 sólo que se usaron los siguientes componentes:

- 30 170 g de agua destilada,
1,6 g de antiespumante de silicona,
6,9 g de ácido acrílico (al 99,5 % en peso; 4,3 % en moles),
338,2 g de cloruro de 3-(acrilamino-)propil-trimetilamonio (solución al 60 % en agua; 44,6 % en moles),
111,2 g de dimetilacrilamida (50,6 % en moles),
14,4 g de monómero M8 (solución al 60 % en agua),
17,2 g de monómero M5

Ejemplo 11:

- 35 Copolímero de asociación hidrófoba del tipo (A2) a partir de acrilamida (10 % en peso), N-vinilpirrolidona (28 % en peso), ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (50 % en peso), ácido acrílico (2 % en peso) y el monómero de acuerdo con la invención M6 (10 % en peso).

Se procedió como en el Ejemplo 9 sólo que se usaron los siguientes componentes:

- 40 170 g de agua destilada,
1,6 g de antiespumante de silicona,
2,4 g de dietilentriaminpentaacetato pentasódico,
6,1 g de ácido acrílico (al 99,5 % en peso; 4,2 % en moles),
336,1 g de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en agua; 36,2 % en moles),
- 45 60,9 g de acrilamida (solución al 50 % en agua; 21,2 % en moles),
85,9 g de N-vinilpirrolidona (38,1 % en moles)
30,4 g de monómero M6

Ejemplo 12:

- 50 Copolímero de asociación hidrófoba del tipo (A2) a partir de acrilamida (10 % en peso), N-vinilpirrolidona (38,1 % en peso), cloruro de 3-(acrilamino-)propil-trimetilamonio (50 % en peso), ácido acrílico (2 % en peso) y el monómero de acuerdo con la invención M6 (10 % en peso)

Se procedió como en el Ejemplo 9 sólo que se usaron los siguientes componentes:

- 170 g de agua destilada,
1,6 g de antiespumante de silicona,

- 5 2,4 g de dietilentriaminpentaacetato pentasódico,
 7,7 g de ácido acrílico (al 99,5 % en peso; 4,1 % en moles),
 320,0 g de cloruro de 3-(acrilamino-)propil-trimetilamonio (solución al 60 % en agua; 36,2 % en moles),
 79,4 g de acrilamida (solución al 50 % en agua; 21,2 % en moles),
 108,6 g de N-vinilpirrolidona (38,1 % en moles),
 38,4 g de monómero M6

Ejemplo 13:

- 10 Copolímero de asociación hidrófoba del tipo (A3) a partir de dimetilacrilamida (19,2 % en peso), ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (77 % en peso) y una mezcla del monómero de asociación hidrófoba M8 (0,8 % en peso) y un monómero de acuerdo con la invención M1 (3 % en peso)

En un matraz de tres bocas de 2 l, dotado de agitador y termómetro, se mezclaron entre sí los siguientes componentes:

- 15 1377 g de agua destilada,
 3 g de antiespumante de silicona,
 315 g de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en agua; 65,5 % en moles),
 35,8 g de dimetilacrilamida (34,1 % en moles),
 2,6 g de monómero M8 (solución al 60 % en agua),
 5,6 g de monómero M1

- 20 La solución se ajustó con solución de hidróxido de sodio al 20 % a pH 7, se inertizó barriendo durante 10 minutos con nitrógeno, se calentó hasta aproximadamente 50 °C y se agregaron sucesivamente 1500 ppm de peroxodisulfato de sodio (como solución al 20 % en peso) y 240 ppm de tetraetilenpentamina (como solución al 20 % en peso). Después de aproximadamente 2 horas se secó la solución polimérica en un armario de desecación de ventilación forzada a aproximadamente 90 a 120 °C a vacío hasta peso constante y finalmente se molió.

25 **Ejemplo 14:**

Copolímero de asociación hidrófoba del tipo (A3) a partir de dimetilacrilamida (35 % en peso), ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (60 % en peso) y el monómero de acuerdo con la invención M1 (5 % en peso).

En un matraz de tres bocas de 2 l, dotado de agitador y termómetro, se mezclaron entre sí los siguientes componentes:

- 30 539,2 g de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en peso en agua; 44,9 % en moles),
 1,6 g de antiespumante de silicona,
 143,51 g de dimetilacrilamida (54,7 % en moles),
 20,4 g de monómero M1

- 35 Como regulador del peso molecular se agregaron 4 g de ácido fórmico (solución al 10 % en peso en agua). La solución se ajustó con solución de hidróxido de sodio al 20 % a pH 7, se inertizó barriendo durante 10 minutos con nitrógeno y se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. La solución se transvasó a un recipiente de plástico y luego se agregaron sucesivamente 150 ppm de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)-diclorhidrato (como solución al 1 % en peso), 6 ppm de hidroperóxido de terc-butilo (como solución al 0,1 %), 6 ppm de hidroximetanosulfonato de sodio (como solución al 1 % en peso) y 3 ppm de FeSO₄*7H₂O (como solución al 1 % en peso). El tratamiento posterior se realizó tal como se describió anteriormente.

Ejemplo de comparación 4:

Copolímero de asociación hidrófoba con acrilamida y cloruro de 3-(acrilamino-)propil-trimetilamonio sin monómero de acuerdo con la invención

- 45 Se procedió como en el Ejemplo 9 sólo que se usaron los siguientes componentes:

- 50 170 g de agua destilada,
 1,6 g de antiespumante de silicona,
 2,4 g de dietilentriaminpentaacetato pentasódico,
 5,4 g de ácido acrílico (al 99,5 % en peso; 2,9 % en moles),
 148 g de cloruro de 3-(acrilamino-)propil-trimetilamonio (solución al 60 % en agua; 18,3 % en moles),
 259,7 g de acrilamida (solución al 50 % en agua; 78,6 % en moles),
 20,0 g de polietilenglicol-(3000)-viniloxibutil éter (VOB, solución al 60 % en agua; 0,2 % en moles),
 8,0 g de monómero M8 (solución al 60 % en agua).

Ejemplo de comparación 5:

Copolímero de asociación hidrófoba con dimetilacrilamida y ácido acrilamido-2- metilpropanosulfónico, sal de sodio sin monómero de acuerdo con la invención.

Se procedió como en el Ejemplo 9 sólo que se usaron los siguientes componentes:

- | | | |
|----|--------|--|
| 5 | 170 g | de agua destilada, |
| | 1,6 g | de antiespumante de silicona, |
| | 2,4 g | de dietilentriaminpentaacetato pentasódico, |
| | 528 g | de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en agua; 48,1 % en moles), |
| 10 | 175 g | de acrilamida (solución al 50 % en agua; 51,5 % en moles), |
| | 29,2 g | de polietilenglicol-(3000)-viniloxibutil éter (VOB, solución al 60 % en agua; 0,2 % en moles), |
| | 11,9 g | de monómero M8 (solución al 60 % en agua) |

Ejemplo de comparación 6:

En un matraz de tres bocas de 2 l, dotado de agitador y termómetro, se mezclaron entre sí los siguientes componentes:

- | | | |
|----|--|--|
| 15 | 1,6 g | de antiespumante de silicona, |
| | 578,0 g | de ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (solución al 58 % en agua; 62,2 % en moles), |
| | 104,8 g | de acrilamida (solución al 50 % en agua; 36,4 % en moles), |
| | 43,5 g | de polietilenglicol-(1100)-viniloxibutil éter (VOB, solución al 60 % en agua) |
| 20 | Como regulador del peso molecular se agregaron 300 ppm de ácido fórmico (solución al 10 % en peso en agua). La solución se ajustó con solución de hidróxido de sodio al 20 % a pH 7, se inertizó barriendo durante 10 minutos con nitrógeno y se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. La solución se transvasó a un recipiente de plástico y luego se agregaron sucesivamente 150 ppm de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)-diclorhidrato (como solución al 1 % en peso), | |
| 25 | 6 ppm de hidroperóxido de terc-butilo (como solución al 0,1 %), 6 ppm de hidroximetanosulfonato de sodio (como solución al 1 % en peso) y 3 ppm de FeSO ₄ *7H ₂ O (como solución al 1 % en peso). El tratamiento posterior se realizó tal como se describió anteriormente. | |

Parte B-3) Preparación de dispersiones de copolímero de asociación hidrófoba del tipo (A4)

Ejemplo de comparación 7

- | | | |
|----|--|--|
| 30 | El copolímero se preparó de acuerdo con el método descrito a continuación. La dispersión polimérica acuosa resultante contenía los copolímeros en sus formas de ácido. | |
|----|--|--|

En un aparato de agitación compuesto de un recipiente de HWS de 4 litros con agitador de áncora (150 rpm), refrigeradnte de reflujo, termómetro interior y estación de dosificación, se mezclaron como carga inicial 484,5 g de agua desionizada (agua DI) y 8,21 g de un emulsionante (lauriletersulfato de sodio al 28 % en agua).

- | | | |
|----|--|--|
| 35 | A esta solución se agregaron a 75 °C 12,49 g una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio y se agitó la mezlca a 75 °C durante 5 minutos. Luego se dosificaron a 75 °C continuando la agitación, una emulsión compuesta de 429,91 g de agua completamente desionizada, los monómeros (140,82 g de ácido metacrílico, 161 g de acrilato de etilo, y 161 g de acrilato de n-butilo) y 16,43 g de lauriletersulfato de sodio (al 27-28 % en agua) uniformemente durante dos horas. A continuación, se agitó la mezcla de reacción una hora más a 75 °C y luego se llevó hasta temperatura ambiente. A temperatura ambiente se agregaron 0,23 g de una solución al 4 % de [EDTA-Fe]K (Nº de CAS 54959-35-2) y 9,2 g de de una solución al 5 % de peróxido de hidrógeno y 69 g de una solución al 1 % de ácido ascórbico uniformemente durante 30 minutos. Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un 31 % de contenido en sólidos. | |
| 40 | | |

Para la caracterización de la dispersión se midieron los siguientes valores:

Contenido en sólidos:

- | | | |
|----|--|--|
| 45 | La dispersión se secó durante 30 minutos a 140 °C y se determinó el contenido en sólidos en porcentaje de la relación de residuo seco con respecto a pesada. | |
|----|--|--|

Tamaño de partícula:

La dispersión se diluyó hasta el 0,01 % y se midió el tamaño de partícula mediante dispersión de luz con un High Performance Particle Sizer 5001 (HPPS) de la empresa Malvern Instruments.

- | | |
|----|-----------|
| 50 | Valor LD: |
|----|-----------|

La dispersión se diluyó hasta el 0,01 % y se midió ópticamente la transmisión de luz (LD) de la dispersión en

comparación con agua pura como medida para el tamaño de partícula en el Hach DR/2010.

Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

Ejemplo 15

5 En un aparato de agitación compuesto de un recipiente de HWS de 4 litros con agitador de áncora (150 rpm), refrigerante de reflujo, termómetro interior y estación de dosificación, se mezclaron como carga inicial 484,5 g de agua desionizada (agua DI) y 4,11 g de un emulsionante al 28 % (lauril éter sulfato de sodio; al 28 % en agua) en agua.

10 A esta solución se agregaron a 75 °C 12,49 g una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio y se agitó la mezcla a 75 °C durante 5 minutos. Luego se dosificó a 75 °C, continuando la agitación, la emulsión compuesta de 429,91 g de agua completamente desionizada (agua DI), los monómeros 140,82 g de ácido metacrílico, 149,94 g de acrilato de etilo, 159,56 g de acrilato de n-butilo, y 12,5 g del monómero asociativo de acuerdo con la invención M1 y 20,54 g de lauril éter sulfato de sodio (al 28 % en agua) uniformemente durante dos horas. A continuación, se agitó la mezcla de reacción una hora más a 75 °C y luego se llevó hasta temperatura ambiente. A temperatura ambiente se agregaron 0,23 g de una solución al 4 % de [EDTA-Fe]K (nº de CAS 54959-35-2) y 9,2 g de una solución al 5 % de peróxido de hidrógeno y 69 g de una solución al 1 % de ácido ascórbico uniformemente durante 30 min. Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un 31 % de contenido en sólidos.

La dispersión se caracterizó tal como se describió anteriormente. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

Ejemplos 16 a 21

20 Se prepararon otras dispersiones de manera análoga a la prescripción del Ejemplo 15, sólo que se reemplazó el monómero de asociación hidrófoba M1 por otro monómero M2 a M7. La dispersión se caracterizó en cada caso tal como se describió anteriormente. Los resultados están resumidos en cada caso en la Tabla 2.

Tabla 2: Datos de las dispersiones obtenidas

Copolímero Nº	Monómero de asociación hidrófoba	Número de unidades de OE	Número de unidades de óxido de penteno	Contenido en sólidos (%)	Tamaño de partícula (nm)	LD - al 0,1 % (%)
C7	sin					
15	M1	22	8	31,1	76	97
16	M7	132	8	31,0	65	98
17	M5	68	8	30,8	63	98
18	M6	68	12	30,3	63	98
19	M2	22	12	31,0	64	98
20	M3	22	16	30,8	66	98
21	M4	22	20	30,8	63	98

Parte C) Ensayos de aplicación técnica

Parte C-1) Ensayos de los copolímeros del tipo A1

25 Determinación del porcentaje de gel:

1 g del correspondiente copolímero se agita en 249 g de agua de mar sintética de acuerdo con la norma DIN 50900 durante 24 h hasta obtener la disolución completa. A continuación, se filtra la solución a través de un tamiz de 200 µm y se mide el volumen del residuo que ha quedado en el tamiz. Este valor es el porcentaje de gel.

Determinación de la viscosidad:

30 Del filtrado se mide la viscosidad con un reómetro con geometría de doble hendidura a 7 s⁻¹ y a 60 °C.

Los resultados están resumidos en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3: Resultados de los ensayos de aplicación técnica con copolímeros anfóteros del tipo (A1)

Copolímero	Monómero de asociación hidrófoba	Porcentaje de gel [mi]	Viscosidad [mPas]
Ejemplo 1	M1	<5	25
C1	sin	<5	10
C2	M8	8	16
C3	M9	9	12

Tabla 4: Resultados de los ensayos de aplicación técnica con copolímeros del tipo (A1) a partir de acrilamida y AMPS

Copolímero	Monómero usado	Número de unidades de OE	Número de unidades de óxido de penteno	Viscosidad [mPas]
Ejemplo 2	M1	22	8	27
Ejemplo 3	M2	22	12	52
Ejemplo 4	M3	22	16	9
Ejemplo 5	M4	22	20	22
Ejemplo 6	M5	68	8	17
Ejemplo 7	M6	68	12	30
Ejemplo 8	M7	132	8	3

5 Los datos en la Tabla 3 muestran que la solución del copolímero de acuerdo con la invención de acuerdo con el Ejemplo 1 presenta en agua de mar la más alta viscosidad de todos los copolímeros sometidos a ensayo y tiene al mismo tiempo un reducido porcentaje de gel. El copolímero de acuerdo con el Ejemplo de comparación 1, es decir, sin monómeros que pueden asociarse de forma hidrófoba, presenta igualmente un reducido porcentaje de gel, pero naturalmente su viscosidad es más baja. Los monómeros de acuerdo con el estado de la técnica M8 y M9 aumentan, como era de esperar, la viscosidad, pero no tan fuertemente como los monómeros usados de acuerdo con la invención y además, su porcentaje de gel es significativamente más alto.

10 La Tabla 4 muestra que la viscosidad de los copolímeros de acuerdo con la invención depende de la naturaleza de los monómeros usados. El Ejemplo 3 representa la mejor forma de realización de la invención conocida hasta la fecha.

Parte C-2) Ensayo de los copolímeros del tipo (A2) y (A3)

15 Ensayo en un mortero adhesivo para azulejos:

20 Las propiedades de los copolímeros del tipo (A2) se sometieron a ensayo en una mezcla de ensayo de un mortero adhesivo para azulejos. La composición de la mezcla de ensayo está representada en el documento DE 10 2006 050 761 A1, página 11, Tabla 1. En ese documento se trataba de una mezcla seca formulada en forma lista para el uso, a la que se agregó en cada caso un 0,5 % en peso del copolímero de asociación hidrófoba a someter a ensayo en forma sólida. A continuación del mezclado en seco se agregó una determinada cantidad de agua y se agitó intensamente valiéndose de un dispositivo de mezcla adecuado (taladradora con mezclador G3). Se midió el tiempo de mezcla necesario. El adhesivo para azulejos se dejó madurar, primero, durante cinco minutos.

Con el mortero adhesivo para azulejos preparado se efectuaron los siguientes ensayos:

Medida de expansión	La medida de expansión se determinó de acuerdo con la norma DIN 18555, Parte 2 y se efectuó inmediatamente después del tiempo de maduración, así como, dado el caso, en momentos posteriores.
Retención de agua	La retención de agua se determinó 15 min después de la agitación de acuerdo con la norma DIN 18555, Parte 7.
Humedecimiento	La formulación de adhesivo de azulejos se aplicó sobre una plancha de hormigón de acuerdo con la norma EN 1323 y después de 10 min se colocó encima un azulejo (5 cm x 5 cm). Luego se cargó el azulejo durante 30 segundos con una pesa de 2 kg. Después de otros 60 min se quitó el azulejo y se determinó el porcentaje de adhesivo de azulejos que todavía se hallaba en el lado reverso del azulejo.
Deslizamiento	El deslizamiento se determinó 3 min después del amasado de acuerdo con la norma DIN EN 1308. Se indica la distancia del deslizamiento en mm.

ES 2 448 967 T3

Pegajosidad La pegajosidad o marcha fácil de la mezcla de ensayo se determinó por un experto cualificado.

Estabilidad de poros de aire La estabilidad de poros de aire se determinó visualmente por un experto cualificado.

Los correspondientes copolímeros usados y los resultados obtenidos están resumidos en la Tabla 5.

Ensayo en un hormigón autocompactante

5 Las propiedades de los copolímeros del tipo (A3) se sometieron a ensayo en una mezcla de ensayo de un hormigón autocompactante. La composición de la mezcla de ensayo está representada en el documento DE 10 2004 032 304 A1, página 23, Tabla 11. Los polímeros a someter a ensayo se usaron en cada caso en una cantidad del 0,02 % en peso.

10 Las mezclas de mortero se prepararon de acuerdo con el párrafo [0105] del documento DE 10 2004 032 304 A1, la fluidez (medida de asentamiento) se determinó de acuerdo con el método descrito en el párrafo [0106], y la exudación y la sedimentación se determinaron visualmente por un experto. Los valores se determinaron una vez directamente después de la mezcla y una vez después de 20 minutos.

Los correspondientes copolímeros usados y los resultados obtenidos están resumidos en la Tabla 6.

Tabla 5: Resultados de los ejemplos y ejemplos de comparación

Copolímero	Ejemplo 6	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	C4	C5	C6
								Éter de celulosa MHPC 300
Tiempo de mezcla [s]	16	18	20	15	12	16	18	6
Medida de expansión	19,0	18,4	18,3	20,5	18,1	17,2	18,2	16,2
Retención de agua [%]	98,0	98,1	98,0	97,7	98,0	97,8	98,1	98,6
Humedecimiento [%]	88,2	95	87	90	93	89	91	70
Deslizamiento [mm]	3	2	1	5	2	2	3	8
Pegajosidad	buena	alta	alta	buena	alta	alta	alta	muy alta
Estabilidad de poros de aire	buena	muy buena	muy buena	buena	muy buena	buena	muy buena	buena

Tabla 6: Resultados de los ejemplos y ejemplos de comparación

Copolímero	Ejemplo 8	Ejemplo 13	Ejemplo 14	C7	C8
				Sin polímero	Polímero de acuerdo con DE1020040323 04 A1 Ejemplo 8
Medida de asentamiento (inmediatamente) [cm]	72,5	73	72	75	74
Exudación (inmediatamente)	ninguna	ninguna	ninguna	fuerte	ninguna
Sedimentación (inmediatamente)	ninguna	ninguna	ninguna	fuerte	ninguna
Medida de asentamiento (después de 20 min) [cm]	72	73	72	74	72

(continuación)

Copolímero	Ejemplo 8	Ejemplo 13	Ejemplo 14	C7	C8
Exudación (después de 20 min)	ninguna	ninguna	ninguna	fuerte	ninguna
Sedimentación (después de 20 min)	ninguna	ninguna	ninguna	fuerte	ninguna

Parte C-3) Ensayo de los copolímeros del tipo A4

Preparación de un detergente líquido a modo de ejemplo

Se prepararon las siguientes formulaciones madre (% en peso, con respecto a la formulación acabada):

Componente	Cantidad
tensioactivo aniónico (ácido alquilbencenosulfónico lineal, C ₁₀₋₁₃)	13,44
tensioactivo no iónico (oxoalcohol C _{13/15} , alcoxilado con aproximadamente 7 unidades de OE)	7,5
ácido graso de coco	8,5
KOH	4,38
citrato sódico dihidrato	3
1,2-propilenglicol	8
etanol	2
agua	c.s.

5 Los componentes indicados anteriormente se mezclaron y se completaron con agua hasta el 90 % en peso, es decir, quedó una laguna de formulación del 10 % en peso. Las formulaciones madre se ajustaron con KOH a pH 8,6.

10 Para obtener las formulaciones de referencia (no espesadas) se completaron las formulaciones madre con agua hasta el 100 % en peso. Para obtener las formulaciones de ensayo espesadas se completaron las formulaciones madre con dispersión de espesante y agua, de manera que tomando en consideración el contenido en sólidos de la dispersión se ajustara una concentración en espesante del 1,4 % en peso, con respecto a la formulación acabada. Antes de medir la viscosidad se dejaron reposar las formulaciones durante por lo menos 5 horas.

La viscosidad a baja velocidad de corte se midió tomando en consideración las prescripciones de acuerdo con las normas DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019 con un viscosímetro de Brookfield modelo RV-03 a 20 revoluciones por minuto con el husillo N° 62 a 20 °C. La viscosidad de las formulaciones de referencia espesadas era de 112 mPas.

15 Para cuantificar la transparencia de las formulaciones espesadas se midió la transmisión en % a 440 nm y 23 °C con un LICO 200 de la empresa Dr. Lange. Los valores encontrados para las formulaciones espesadas se indican en porcentaje con respecto a la transmisión de la formulación de referencia no espesada.

Los resultados están resumidos en la Tabla 7.

20 Tabla 7: Evaluación de aplicación técnica de las dispersiones de espesante: Formulación con un 1,4 % en peso de espesante

Polímero usado de acuerdo con	Transmisión (%)	Viscosidad a baja velocidad de corte (mPas)
Sin polímero espesante	-	112
Ejemplo de comparación 7 (sin monómero (a))	99	1023
Ejemplo 15	99	1392
Ejemplo 16	100	1472
Ejemplo 17	100	1392
Ejemplo 18	100	1424

(continuación)

Polímero usado de acuerdo con	Transmisión (%)	Viscosidad a baja velocidad de corte (mPas)
Ejemplo 19	100	1360
Ejemplo 20	100	1472
Ejemplo 21	100	1408

Se observa, que el uso del espesante lleva a un claro aumento de la viscosidad en comparación con la formulación de referencia sin espesante.

- 5 Los Ejemplos 15 a 21, que contienen los monómeros de asociación hidrófoba de la invención, dan una viscosidad considerablemente más alta que la muestra de comparación 7, que no contiene un monómero de asociación hidrófoba. A este respecto, el uso de los monómeros asociativos de acuerdo con la invención no perjudica la alta transparencia de las formulaciones de detergente líquido, lo que se manifiesta en la medición de la transmisión.

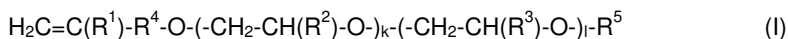
REIVINDICACIONES

1. Copolímero de asociación hidrófoba, soluble en agua, que comprende por lo menos

(a) del 0,1 al 20 % en peso de por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado, de asociación hidrófoba (a), así como

5 (b) del 25 % en peso al 99,9 % en peso de por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrófilo, distinto del anterior (b),

refiriéndose los datos de cantidades en cada caso a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero, **caracterizado porque** por lo menos uno de los monómeros (a) es un monómero de la fórmula general (I)



10 estando las unidades $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{O})_k$ y $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{O})_l$ dispuestas en estructura de bloque en el orden representado en la fórmula (I) y teniendo los restos y subíndices los siguientes significados:

k: un número de 10 a 150,

l: un número de 5 a 25,

R¹: H o metilo,

15 R²: independientemente entre sí, H, metilo o etilo, con la condición de que por lo menos el 50 % en moles de los restos R² sean H,

R³: independientemente entre sí, un resto de hidrocarburo con por lo menos 2 átomos de carbono o un grupo éter de la fórmula general $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^{2'}$, en la que R^{2'} representa un resto de hidrocarburo con por lo menos 2 átomos de carbono,

20 R⁴: un grupo enlazante, divalente, $-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-[\text{R}^{4b}]$, en el que n' representa un número natural de 1 a 6,

R⁵: H o un resto de hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono.

2. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** R³ es un resto de hidrocarburo con por lo menos 3 átomos de carbono.

25 3. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** R¹ es H y R⁴ es un grupo seleccionado de $-\text{CH}_2-$ u $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

4. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** R⁵ es H.

5. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** por lo menos uno de los monómeros (b) es un monómero que comprende grupos ácidos o sus sales.

30 6. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** los grupos ácidos son por lo menos un grupo seleccionado del grupo de $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{PO}_3\text{H}_2$ o sus sales.

7. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** es un copolímero (A1) que comprende por lo menos dos monómeros hidrófilos (b) diferentes, y a este respecto son por lo menos

• un monómero hidrófilo neutro (b1), y

35 • por lo menos un monómero hidrófilo aniónico (b2) que comprende por lo menos un grupo ácido seleccionado del grupo de $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{PO}_3\text{H}_2$ o sus sales,

ascendiendo la cantidad de los monómeros (a) a del 0,1 al 12 % en peso y la cantidad de todos los monómeros (b) juntos a del 70 al 99,5 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros en el copolímero.

40 8. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el monómero neutro (b1) es un monómero seleccionado del grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida o N-vinil-2-pirrolidona, y el monómero (b2) es por lo menos uno seleccionado del grupo de ácido (met)acrílico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanosulfónico o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o ácido vinilfosfónico.

45 9. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** el copolímero comprende además todavía por lo menos un monómero catiónico (b3) que presenta grupos amonio.

10. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** en el caso del monómero catiónico se trata de sales de 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamidas y 2-trimetilamonioetil(met)acrilatos.

50 11. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** la cantidad de los monómeros (a) asciende a del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros en el copolímero.

12. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** es un copolímero (A2) que comprende por lo menos dos monómeros hidrófilos (b) diferentes, y a este respecto son por lo menos

- un monómero hidrófilo neutro (b1), y
- por lo menos un monómero catiónico (b3),

5 ascendiendo la cantidad de los monómeros (a) a del 0,1 al 12 % en peso y la cantidad de todos los monómeros (b) juntos a del 70 al 99,9 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros en el copolímero.

13. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** es un copolímero (A3) que comprende por lo menos dos monómeros hidrófilos (b) diferentes, y a este respecto son por lo menos

- 10
- del 5 al 50 % en peso de por lo menos un monómero hidrófilo neutro (b1), y
 - del 25 al 94,9 % en peso de por lo menos un monómero aniónico que comprende grupos ácido sulfónico (b2),

ascendiendo la cantidad de los monómeros (a) a del 0,1 al 12 % en peso, y la cantidad de todos los monómeros (b) juntos a del 70 al 99,9 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros en el copolímero.

14. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, **caracterizado porque** el copolímero comprende como monómero (a), adicionalmente, por lo menos un monómero de las fórmulas generales $H_2C=C(R^1)-COO-(-CH_2-CH(R^5)-O)_q-R^6$ (IIa) y/o

15

$H_2C=C(R^1)-O-(-CH_2-CH(R^5)-O)_q-R^6$ (IIb), en las que

R^1 representa H o metilo,

q representa un número de 10 a 150,

20 R^5 representa, independientemente entre sí, H, metilo o etilo, siendo al menos un 50 % en moles de los restos R^5 H, y

R^6 representa un resto de hidrocarburo alifático y/o aromático, lineal o ramificado con 6 a 40 átomos de carbono, con la condición de que se use por lo menos el 0,1 % en peso de los monómeros (a) de la fórmula (I), y que además al menos un 25 % en peso de la cantidad de todos los monómeros (a) sean monómeros de la fórmula (I).

25 15. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** el copolímero comprende todavía hasta el 1 % en peso de un monómero reticulante que comprende por lo menos dos grupos etilénicamente insaturados (d), tratándose en caso del monómero (d) de por lo menos uno seleccionado del grupo de 1,4-butanodioldi(met)acrilato, 1,6-hexanodioldi(met)acrilato, 1,3-butilenglicoldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, etilenglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato o oligoetilenglicoldi(met)acrilatos tales como por ejemplo polietilenglicol-bis(met)acrilato, N,N'-metilenbis(met)acrilamida, etilenglicoldiviniléter, trietilenglicoldiviniléter, trialilamina, cloruro de trialilaminmetamonio, cloruro de tetraalilamonio y tris(2-hidroxil)isocianuratotri(met)acrilato.

30

16. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** es un copolímero (A4), que comprende

- 35
- por lo menos un monómero que comprende grupos COOH (b), así como
 - por lo menos un monómero (c) de la fórmula general $H_2C=C(R^{16})-COOR^{18}$, en la que R^{16} representa H o metilo y R^{18} representa un resto de hidrocarburo alifático, cicloalifático y/o aromático, lineal o ramificado, con 1 a 30 átomos de carbono,

40 ascendiendo la cantidad de todos los monómeros (a) juntos a del 0,1 al 20 % en peso, la cantidad de todos los monómeros (b) a del 25 al 94,9 % en peso y la cantidad de todos los monómeros (c) a del 5 al 74,9 % en peso.

17. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** la cantidad de todos los monómeros (c) juntos asciende a del 25 al 74,5 % en peso.

45 18. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, **caracterizado porque** por lo menos uno de los monómeros (c) es uno seleccionado del grupo de (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo o (met)acrilato de 2-propilheptilo.

19. Uso de copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en la explotación, extracción y entubación de yacimientos subterráneos de petróleo y de gas natural.

20. Uso de copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para la extracción terciaria de petróleo, inyectándose a presión una formulación acuosa de los mencionados copolímeros en una concentración del 0,01 al 5 % en peso a través de por lo menos una perforación de inyección en un yacimiento de petróleo y sacándose el petróleo crudo del yacimiento de petróleo por al menos un pozo de producción.

50

21. Uso de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizado porque** la formulación acuosa comprende adicionalmente por lo menos un tensioactivo.

22. Uso de copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción que contienen sistemas de aglutinantes hidráulicos.

23. Uso de copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, así como 16 a 18 para preparar agentes de lavado y de limpieza líquidos.