

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 491**

51 Int. Cl.:

C08F 226/10 (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01)
C08F 216/14 (2006.01)
C09D 139/04 (2006.01)
C09J 139/04 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2009 E 09760906 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2376550**

54 Título: **Polivinilo lactamas modificadas**

30 Prioridad:

12.12.2008 EP 08171502

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

20.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FISCHER, FRANK;
WEGMANN, LUDGER;
EHLE, MICHAEL;
BAUER, STEPHAN;
MEYER, HARALD y
NGUYEN KIM, SON**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 461 491 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

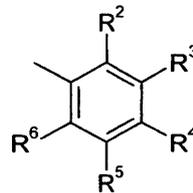
Polivinilo lactamas modificadas

Es objeto de la presente invención un copolímero que contiene en forma incorporada al polímero

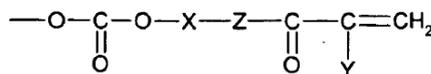
- 5 0,01 a 20% en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado de la fórmula general (I) [monómeros A],
 50 a 99,99 % en peso de al menos una N-vinilo lactama de la fórmula general (VII) [monómeros B] y
 0 a 49,99 % en peso de al menos otro impuestro etilénicamente insaturado, diferente de los monómeros A y de los monómeros B, [monómeros C], en cuyo caso las cantidades totales de los monómeros A, B y C suman 100 % en peso (cantidad total de monómeros), con
- 10 R-(C=O)-R¹ como fórmula (I), donde

R representa un residuo alquilo de C₁-C₄ de cadena recta, un residuo alquilo de C₃ o C₄ ramificado, opcionalmente sustituido, un residuo arilo o el residuo R¹ y

R¹ representa el residuo

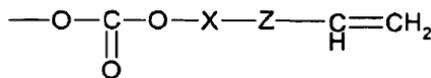


- 15 Donde los residuos R² a R⁶ son recíprocamente iguales o diferentes y representan hidrógeno, alquilo, arilo, OH, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, SC₂H₅, F, Cl, Br, CN, CO₂H, CO₂alquil, CO₂arilo, CF₃, N(alquilo)₂, N(alquilo)(arilo), N(arilo)₂, N⁺(alquilo)₃A⁻, N⁺H(alquilo)₂A⁻, en cuyo caso A⁻ representa el anión de un ácido y al menos uno pero máximo tres de los residuos R² a R⁶ representan uno de los residuos



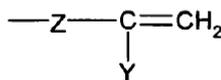
Fórmula (II),

20 o



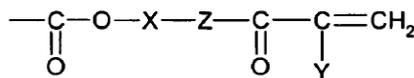
fórmula (III),

o



fórmula (IV),

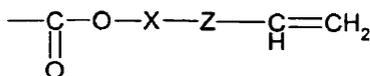
o



fórmula (V),

25

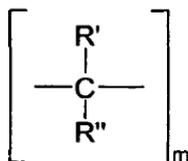
o



fórmula (VI)

donde

X representa un residuo alquileo $-(\text{CH}_2)_m-$ divalente, opcionalmente sustituido, un residuo



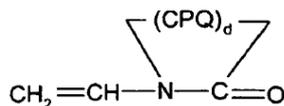
- 5 Con $m = 1$ a 10, donde R' y R'' son recíprocamente iguales o diferentes y representan hidrógeno, alquilo, arilo, CO_2H , CO_2CH_3 o $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, un residuo de alquileo perfluorado $-(\text{CF}_2)_m-$ con $m = 1$ a 10, un residuo de oxaalquileo del tipo $-(\text{CH}_2)_n\text{—O—}(\text{CH}_2)_p-$, un residuo de oxaalquileo perfluorado del tipo $-(\text{CF}_2)_n\text{—O—}(\text{CF}_2)_p-$ con $n = 1$ a 5 y $p = 1$ a 5, o un residuo de polioxaalquileo perfluorado opcionalmente, con 2 a 20 átomos de oxígeno, los cuales están unidos entre sí mediante al menos un grupo de $-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)$, representa un residuo de alquileo del tipo $-(\text{CH}_2)_a\text{—OCO—O}(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a\text{—O—CO—NH—}(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a\text{—NH—CO—O}(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a\text{—CO—}(\text{CH}_2)_b-$ o $-(\text{CH}_2)_a\text{—OCO—}(\text{CH}_2)_b-$ con $a = 1$ a 10 y $b = 1$ a 10, un residuo fenileno o cicloalquileo opcionalmente sustituidos con alquilo, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , SH, SCH_3 , SC_2H_5 , Cl, F, $\text{N}(\text{alquilo})_2$ o $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ en posición o, m y/o p, con 5 a 10 átomos de carbono, un residuo de (bis)metilencicloalquileo con 6 a 12 átomos de carbono,

Y representa hidrógeno, alquilo o arilo, y

- 15 Z representa O o NY,

o para el caso en que R representa un residuo arilo, uno de los residuos R^2 o R^6 puede representar un átomo de azufre por medio del cual el residuo arilo R está enlazado con R^1 en posición o,

y con



- 20 como fórmula (VII), en cuyo caso

P, Q: significan, independientemente entre sí, hidrógeno y/o alquilo y

d: significa un número entero de 2 a 8.

- 25 Además, es objeto de la presente invención un método para producir el copolímero según la invención así como su uso en los más diversos campos de aplicación, principalmente para la formación de poros y en la hidrofiliización duradera de membranas poliméricas.

- Los copolímeros que contienen grupos sensibles a la radiación UV son corrientes para el experto en la materia (para esto véase, por ejemplo, EP-A 246848, EP-A 377191, EP-A 377199 o EP-A 1478671). Tales copolímeros por lo regular se preparan mediante polimerización de monómeros que tienen un grupo sensible a la radiación con otros monómeros que están compuestos esencialmente de unidades monoméricas hidrófugas tales como ésteres de alquilo de ácidos mono- o dicarboxílicos de C_3 a C_6 , α,β -monoetilénicamente insaturados, compuestos vinilo aromáticos, ésteres alquílicos de alcohol vinílico, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados o dienos de C_4 a C_8 conjugados. En la presente se emplean solamente en cantidades inferiores monómeros hidrofílicos, especialmente ácidos mono- o dicarboxílicos de C_3 a C_6 , α,β -monoetilénicamente insaturados, así como sus amidas. Por lo regular, los polímeros obtenidos no son hidrosolubles o son hidrosolubles solamente en una medida muy limitada, por lo cual no es posible su empleo en muchos campos de aplicación.

El objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar copolímeros compuestos esencialmente de unidades monoméricas hidrofílicas y por lo tanto bien solubles en agua, los cuales contienen grupos sensibles a la radiación.

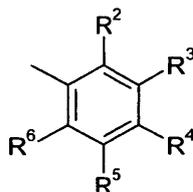
De manera sorprendente se logró el objetivo mediante los copolímeros definidos al inicio.

- 5 En el contexto de esta publicación, "alquilo" representa residuos de alquilo de C₁ a C₂₄ lineales o ramificados, preferiblemente residuos de alquilo de C₁ a C₁₀ y principalmente residuo de alquilo de C₁ a C₄ y "arilo" representa residuos de aromáticos mono- o policíclicos de C₆, C₁₀ o C₁₄, tales como fenilo, 1- o 2-naftilo, 1-, 2- o 9-antraceno así como 1-, 2- o 9-fenantrilo, los cuales opcionalmente pueden estar sustituidos además con uno o varios sustituyentes tales como, principalmente, hidroxilo, dialquilamino, halógenos como flúor, cloro y bromo, alquiloxi como metoxi, etoxi y n-butoxi o alcocarbonilo, como metoxicarbonilo, etoxicarbonilo y n-butoxicarbonilo. Residuos alquilo preferidos son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, ter.-butilo o 2-etoxietilo y residuos de arilo preferidos son fenilo, p-clorofenilo y tolilo.

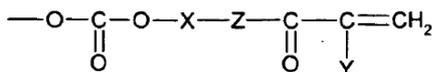
Como monómeros A encuentran aplicación compuestos de la fórmula general (I) donde

- 15 R representa un residuo alquilo de C₁-C₄, de cadena recta, preferiblemente metilo, etilo o n-propilo, un residuo alquilo de C₃ o bien C₄, ramificado, opcionalmente sustituido tal como iso-propilo, 2-hidroxiisopropilo, 2-dimetilaminoisopropilo, 2-morfolinoisopropilo o ter.-butilo, un residuo arilo tal como, por ejemplo, fenilo, o-, m- o p-tolilo, 1- o 2-naftilo, o el residuo R¹ y

R₁ representa el residuo

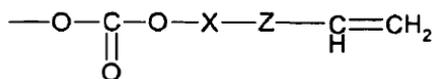


- 20 Donde los residuos R² a R⁶ son de manera recíproca iguales o diferentes y representan hidrógeno, alquilo, arilo, OH, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, SC₂H₅, F, Cl, Br, CN, CO₂H, CO₂alquilo, CO₂arilo, CF₃, N(alquilo)₂, N(alquilo)(arilo), N(arilo)₂, N⁺(alquilo)₃A⁻, N⁺H(alquilo)₂A⁻, en cuyo caso A⁻ representa el anión de un ácido, por ejemplo Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, CH₃CO₂⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻ o PF₆⁻ y al menos uno pero máximo tres de los residuos R² a R⁶ representan uno de los residuos



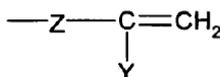
- 25 fórmula (II),

o



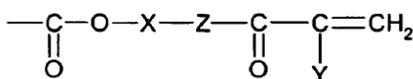
fórmula (III),

o



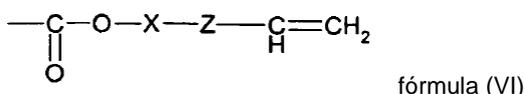
fórmula (IV),

- 30 o



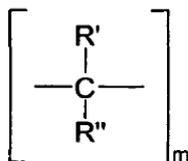
fórmula (V),

o



donde

X representa un residuo de alquileo $-(\text{CH}_2)_m-$, divalente, opcionalmente sustituido, un residuo



5

con $m = 1$ a 10 , donde R' y R'' son iguales o diferentes de manera recíproca y representan hidrógeno, alquilo, arilo, CO_2H , CO_2CH_3 o $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, un residuo alquileo perfluorado $-(\text{CF}_2)_m-$ con $m = 1$ a 10 , preferentemente un residuo de perfluoroetileno, un residuo de oxaalquileo del tipo $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-(\text{CH}_2)_p-$, un residuo de oxa alquileo perforado del tipo $-(\text{CF}_2)_n\text{O}-(\text{CF}_2)_p-$ con $n = 1$ a 5 y $p = 1$ a 5 , por ejemplo tetrafluoroetileno, o un residuo de polioxialquileo opcionalmente perfluorado con 2 a 20 átomos de oxígeno que están enlazados entre sí mediante al menos un grupo $-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, representa un residuo alquileo del tipo $-(\text{CH}_2)_a\text{O}-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a\text{O}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a\text{NH}-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a\text{CO}-(\text{CH}_2)_b-$ o $-(\text{CH}_2)_a\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_b-$ con $a = 1$ a 10 y $b = 1$ a 10 , un residuo de fenileno o de cicloalquileo con 5 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituido en posición o, m y/o p con alquilo, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , SH, SCH_3 , SC_2H_5 , Cl, F, $\text{N}(\text{alquilo})_2$ o $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, un residuo de (bis)metilencicloalquileo con 6 a 12 átomos de carbono,

10

15

Y representa hidrógeno, alquilo o arilo, y

Z representa O u NY,

o para el caso en que R representa un arilo, uno de los residuos R^2 o R^6 puede representar un átomo de azufre, a través del cual el residuo arilo R está enlazado con R^1 en posición o.

20

25

30

La preparación de estos monómeros A es conocida por el experto en la materia, por ejemplo a partir de la EP-A 377191 [al menos uno de los residuos R^2 a R^6 representa el elemento estructural de las fórmulas (II) y (III)], de la EP-A 1478671 [al menos uno de los residuos R^2 a R^6 representa el elemento estructural de la fórmula (IV)]. Los compuestos correspondientes a los monómeros A, divulgados en estas publicaciones, deben considerarse como parte de este documento en virtud de esta referencia expresa. Además, los monómeros A de este tipo pueden obtenerse, por ejemplo, como los productos comerciales Uvecryl® P 36 de la empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH o Ebecryl® P 36 de la empresa Cytec Surface Specialties Inc. [al menos uno de los residuos R^2 a R^6 representa el elemento estructural de la fórmula (V)]. Como monómeros A se prefieren los compuestos correspondientes a los monómeros A de los ejemplos 19 a 34 de la EP-A 377191, 4-viniloxibenzofenona de la EP-A 1478671 así como los productos comerciales ya mencionados Uvecryl® P 36 y Ebecryl® P 36. Como monómeros A se prefieren principalmente compuestos de la fórmula general (I), en la cual

R significa fenilo,

R^2 , R^3 , R^5 , R^6 significan hidrógeno, y

R^4 significa un grupo de la fórmula (II), donde

X significa $(\text{CH}_2)_4$,

35

Y significa hidrógeno, y

Z significa O,

o en la cual

R significa fenilo,

R², R³, R⁵, R⁶ significan hidrógeno, y

R⁴ significa un grupo de la fórmula (IV), donde

Y significa hidrógeno, y

5 Z significa O

o en la cual

R significa p-clorofenilo,

R², R³, R⁵, R⁶ significan hidrógeno, y

R⁴ significa un grupo de la fórmula (V), donde

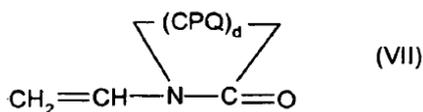
10 X significa (CH₂)₂

Y significa hidrógeno, y

Z significa O

La cantidad total de monómeros A en el copolímero de la invención es de 0,01 a 20 % en peso, preferible 0,1 a 10 % en peso y principalmente preferible 0,1 a 5 % en peso en forma incorporada al polímero.

15 Como monómeros B encuentran aplicación N-vinilo lactamas de la fórmula general (VII),



donde

P, Q: independientemente entre sí significan hidrógeno y/o alquilo y

d: significa un número entero de 2 a 8.

20 En tal caso, P y Q pueden ser independientemente entre sí hidrógeno y/o alquilo de C₁-C₈, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, ter.-butilo así como n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo o n-octilo y sus grupos alquilo isoméricos. Como P y Q se prefieren hidrógeno y metilo. Principalmente se prefiere hidrógeno. Con frecuencia la N-vinilo lactama (VII) no contiene un grupo metilo contiene en total solamente un grupo metilo.

25 De acuerdo con la invención, d representa un número entero de 2 a 8, frecuentemente 3, 4, 5, 6 y 7. Principalmente, d representa 3 y 5.

Ejemplos de monómeros B son los derivados N-vinilo de las siguientes lactamas: 2-pirrolidona, 2-piperidona, ε-caprolactama y sus derivados alquilo tales como, por ejemplo, 3-metil-2-pirrolidona, 4-metil-2-pirrolidona, 5-metil-2-pirrolidona, 3-etil-2-pirrolidona, 3-propil-2-pirrolidona, 3-butil-2-pirrolidona, 3,3-dimetil-2-pirrolidona, 3,5-dimetil-2-pirrolidona, 5,5-dimetil-2-pirrolidona, 3,3,5-trimetil-2-pirrolidona, 5-metil-5-etil-2-pirrolidona, 3,4,5-trimetil-2-pirrolidona, 3-metil-2-piperidona, 4-metil-2-piperidona, 5-metil-2-piperidona, 6-metil-2-piperidona, 6-etil-2-piperidona, 3,5-dimetil-2-piperidona, 4,4-dimetil-2-piperidona, 3-metil-ε-caprolactama, 4-metil-ε-caprolactama, 5-metil-ε-caprolactama, 6-metil-ε-caprolactama, 7-metil-ε-caprolactama, 3-etil-ε-caprolactama, 3-propil-ε-caprolactama, 3-butil-ε-caprolactama, 3,3-dimetil-ε-caprolactama o 7,7-dimetil-ε-caprolactama. Obviamente también pueden estar presentes varios otros monómeros B en forma incorporada al polímero. Con ventaja particular encuentran aplicación la N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama, en cuyo caso principalmente se prefiere N-vinilpirrolidona.

La cantidad total de monómeros B en el copolímero de la invención es de 50 a 99,99 % en peso, preferible de 90 a 99,9 % en peso y principalmente preferible de 95 a 99,9 % en peso en forma incorporada al polímero.

Como monómeros C se consideran todos aquellos compuestos etilénicamente insaturados que son copolimerizables por radicales libres de manera sencilla con los monómeros A y B, por ejemplo monómeros viniloaromáticos tales como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 18 átomos de C, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butarato de vinilo, neodecanoato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres preferentemente de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de C, tales como principalmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, en general con alcanos que tienen 1 a 12, preferentemente 1 a 8 y principalmente 1 a 4 átomos de C, tal como particularmente ésteres de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y 2-etilhexilo de ácido acrílico y ácido metacrílico, ésteres dimetilicos o di-n-butílicos de ácido fumárico y maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilnitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico, éteres de alcohol vinílico y alcoholes que tienen 1 a 18 átomos de carbono tales como, por ejemplo, éteres de n-butilo, ciclohexilo, dodecilo, etilo, 4-hidroxi-butilo u octadecilvinilo así como dienos conjugados de C_{4-8} , tales como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Por lo general, estos monómeros tienen en agua, en condiciones normales [20 °C, 1 atm (absoluta)] una solubilidad solamente moderada a baja. En el caso normal, los monómeros C previamente mencionados se emplean solamente como monómeros modificadores en cantidades de $\leq 10\%$ en peso, preferiblemente $\leq 5\%$ en peso y principalmente preferible $\leq 3\%$ en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros C. Principalmente preferible, sin embargo, tales monómeros C no se usan de ninguna manera.

Los monómeros C que en las condiciones previamente mencionadas presentan una solubilidad en agua elevada son aquellos que contienen al menos un grupo de ácido carboxílico o de ácido sulfónico o su respectivo anión y/o al menos un grupo amino, amida, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio protonizados o alquilados en el nitrógeno. A manera de ejemplo pueden mencionarse ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico, ácido vinilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales hidrosolubles, preferentemente sus sales de metal alcalino o de amonio, acrilamida y metacrilamida, así como 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-ter.-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo. Los monómeros mencionados constituyen por lo general los monómeros principales que, respecto de la cantidad total de monómeros C, constituyen una fracción de $\geq 50\%$ en peso, preferiblemente $\geq 80\%$ en peso y principalmente preferible $\geq 90\%$ en peso o incluso la cantidad total de los monómeros C. de manera principalmente preferida, sin embargo, tales monómeros C no encuentran aplicación de ningún tipo.

Los monómeros C que habitualmente incrementan la resistencia de las películas de una matriz polimérica tienen normalmente al menos un grupo hidroxilo, al menos un grupo epoxi o al menos un grupo carbonilo o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados. Ejemplos de esto son monómeros que tienen dos residuos, monómeros que tienen dos residuos vinilideno así como monómeros que tienen dos residuos alqueno. En tal caso son particularmente ventajosos los di-ésteres de alcoholes dihidricos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, entre los cuales se prefieren ácido acrílico y metacrílico. Ejemplos de tales monómeros que tienen dos enlaces dobles no conjugados, etilénicamente insaturados, son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, N,N'-diviniletilenurea, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. Ventajosamente también pueden emplearse ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico funcionalizados con hidroxilo, tales como, por ejemplo, acrilato o metacrilato de 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propilo o 4-hidroxi-butilo. Los monómeros C reticulados previamente mencionados se emplean con frecuencia en cantidades de $\leq 10\%$ en peso, aunque preferiblemente en cantidades de $\leq 3\%$ en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros C. Sin embargo, tales monómeros C principalmente no se usan de ninguna manera.

La cantidad total de monómeros C en el copolímero de la invención es de 0 a 49,99 % en peso, preferible de 0 a 10 % en peso y principalmente preferible de 0 a 5 % en peso en forma incorporada al polímero.

La preparación de los copolímeros de la invención no es crítica y se efectúa mediante polimerización, preferiblemente mediante polimerización por radicales libres de los monómeros A y B, así como opcionalmente C. En tal caso, la polimerización por radicales libres de los monómeros A y B, así como opcionalmente C, puede efectuarse en forma de una polimerización en masa o en forma de una polimerización en solución.

Al preparar los copolímeros de la invención es posible cargar respectivamente, de modo opcional, una parte o la cantidad total de los monómeros A y B, así como opcionalmente C, en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar respectivamente la cantidad total o las cantidades que quedan opcionalmente de los monómeros A y B, así como opcionalmente C, durante la reacción de polimerización. La cantidad total respectiva o las cantidades restantes opcionalmente de los monómeros A y B, así como opcionalmente C, pueden dosificarse al

recipiente de polimerización de modo discontinuo en una o varias porciones, o de modo continuo con flujos de cantidad constantes o variables. Obviamente, de acuerdo con la invención también están comprendidos los copolímeros que se obtienen de acuerdo con el llamado procedimiento por etapas o por gradientes. Ventajosamente en la carga inicial se incluyen cantidades al menos parciales de los monómeros.

5 La polimerización por radicales libres se efectúa ventajosamente en forma de una polimerización en solución, por ejemplo en agua o en un solvente orgánico. La polimerización en solución de los monómeros A, B y/o C, iniciada por radicales libres, se efectúa preferiblemente en un solvente orgánico prótico o en uno aprótico, en cuyo caso principalmente se prefieren solventes próticos. Como solventes orgánicos próticos se consideran todos los solventes orgánicos que, en condiciones de polimerización, contienen al menos un protón ionizable en la molécula. Ejemplos de tales solventes son preferiblemente todos los alcoholes de C₁ a C₈ lineales, ramificados o cíclicos tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metilpropanol-1, 2-metilpropanol-2, n-pentanol así como compuestos isoméricos, n-hexanol así como compuestos isoméricos, n-heptanol así como compuestos isoméricos o n-octanol así como compuestos isoméricos, etilenglicol, propilenglicol, pero también ciclohexanol, ciclohexanol, 1,2-ciclopentandiol o 1,2-ciclohexandiol así como los derivados alcoxilados, principalmente etoxilados o propoxilados de los alcoholes previamente mencionados. Como solventes orgánicos apróticos se consideran todos los solventes orgánicos que en condiciones de polimerización no contienen protones ionizables en la molécula. Ejemplos de tales solventes son hidrocarburos aromáticos como tolueno, o-, m-, p-xileno y mezclas de isómeros, así como etilbenceno, hidrocarburos alifáticos, lineales o cíclicos tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, metilciclohexano, así como mezclas de los hidrocarburos mencionados y fracciones de bencina que no contienen monómeros polimerizables, hidrocarburos halogenados tales como cloroformo, tetracloruro de carbono, hexacloroetano, dicloroetano, tetracloroetano, clorobenceno así como hidro-cloro-fluoro-carburos líquidos de C₁ o C₂, nitrilos alifáticos de C₂ a C₅, tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo o valerionitrilo, cetonas alifáticas, lineales o cíclicas de C₃ a C₇, como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, 2- o 3-hexanona, 2-, 3- o 4-heptanona, ciclopentanona, ciclohexanona, éteres alifáticos, lineales o cíclicos tales como éter diisopropílico, 1,3- o 1,4-dioxano, tetrahidrofurano o éter dimetilico de etilenglicol, carbonatos tales como carbonato de dietilo, amidas tales como dimetilacetamida así como ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos de C₁ a C₅ o ácidos carboxílicos aromáticos con alcoholes alifáticos de C₁ a C₅, tales como formiato de etilo, formiato de n-propilo, formiato de iso-propilo, formiato de n-butilo, formiato de isobutilo, formiato de ter.-butilo, formiato de amilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de iso-propilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de ter.-butilo, acetato de amilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-propilo, propionato de iso-propilo, propionato de n-butilo, propionato de isobutilo, propionato de ter.-butilo, propionato de amilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de n-propilo, butirato de iso-propilo, butirato de n-butilo, butirato de isobutilo, butirato de ter.-butilo, butirato de amilo, valerato de metilo, valerato de etilo, valerato de n-propilo, valerato de iso-propilo, valerato de n-butilo, valerato de isobutilo, valerato de ter.-butilo, valerato de amilo, benzoato de metilo o benzoato de etilo así como lactonas como butirolactona, valerolactona, caprolactona, N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona.

No obstante, preferiblemente se seleccionan aquellos solventes orgánicos próticos en los cuales los iniciadores de radicales empleados respectivamente se disuelven fácilmente. Principalmente se emplean aquellos solventes orgánicos próticos en los cuales, junto a los iniciadores de radicales también se disuelven bien los copolímeros de la invención. Principalmente de manera preferible se seleccionan aquellos solventes orgánicos próticos que pueden separarse de una manera sencilla, por ejemplo mediante destilación, destilación por arrastre con gas inerte y/o destilación con vapor de agua de la solución de copolímero obtenida. Ejemplos preferidos de esto son metanol, etanol, n-propanol o iso-propanol así como las mezclas correspondientes de alcohol-agua. Es ventajoso cuando el solvente tiene a presión atmosférica (1 atm = 1,013 bar absoluta) un punto de ebullición ≤ 140 °C, frecuentemente ≤ 125 °C y principalmente ≤ 100 °C o forma con agua una mezcla azeotrópica de agua/solvente con punto bajo de ebullición. Obviamente también puede emplearse una mezcla de varios solventes. Principalmente, de manera preferida, la polimerización se efectúa, no obstante, en medio acuoso.

La cantidad de solvente al preparar el copolímero de la invención es de 1 a 9900 partes en peso, preferiblemente 100 a 1900 partes en peso y principalmente preferible 150 a 900 partes en peso, cada caso respecto de 100 partes en peso de todos los monómeros.

Al preparar los copolímeros de la invención es posible incluir opcionalmente una cantidad parcial o total de solvente en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual opcionalmente restante del solvente durante la reacción de polimerización. La cantidad total por la cantidad residual opcionalmente restante del solvente pueden dosificarse al recipiente de polimerización de modo discontinuo en una o varias porciones, o de modo continuo con flujos de cantidades constantes o variables. Ventajosamente se incluye una cantidad parcial del solvente como medio de polimerización antes de la iniciación de la reacción de polimerización conjuntamente con la cantidad total/parcial de los monómeros A y B así como opcionalmente C en el recipiente de polimerización y la cantidad residual restante se dosifica conjuntamente con los monómeros A y B así como opcionalmente C y el iniciador de radicales libres durante la reacción de polimerización.

Si la polimerización de los monómeros A y B, así como opcionalmente C, se realiza en medio acuoso, frecuentemente se usan los llamados iniciadores hidrosolubles de radicales libres, los cuales son usados habitualmente por el experto en la materia en la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres. Por el contrario, si la polimerización de los monómeros se realiza en un solvente orgánico, por lo regular se emplean los llamados iniciadores de radicales libres solubles en aceite que habitualmente se usan por parte del experto en la materia en el caso de una polimerización en solución iniciada por radicales libres. En el contexto de este documento como iniciadores de radicales libres hidrosolubles se entienden todos aquellos iniciadores de radicales libres que a 20 °C y una presión atmosférica en agua desionizada presentan una solubilidad ≥ 1 % en peso, mientras que por iniciadores de radicales libres solubles en aceite se entienden todos aquellos iniciadores de radicales libres que en las condiciones ya mencionadas presentan una solubilidad < 1 % en peso. Los iniciadores de radicales libres hidrosolubles frecuentemente presentan en las condiciones ya mencionadas una solubilidad en agua ≥ 2 % en peso, ≥ 5 % en peso, o ≥ 10 % en peso, mientras que los iniciadores de radicales libres solubles en aceite presentan frecuentemente una solubilidad en agua $\leq 0,9$ % en peso, $\leq 0,8$ % en peso, $\leq 0,7$ % en peso, $\leq 0,6$ % en peso, $\leq 0,5$ % en peso, $\leq 0,4$ % en peso, $\leq 0,3$ % en peso, $\leq 0,2$ % en peso o $\leq 0,1$ % en peso.

Los iniciadores de radicales libres hidrosolubles pueden ser, por ejemplo, tanto peróxidos como también compuestos azoicos. Como peróxidos pueden emplearse en teoría peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno, o peroxodisulfatos tales como sales de mono- o di- metal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico tales como, por ejemplo, sus sales de mono- y di-sodio, -potasio o de amonio, o hidroperóxidos orgánicos tales como alquilhidroperóxidos, por ejemplo ter.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido. Como compuesto azoico se usan esencialmente 2,2'-azobis-2-(2-imidazolin-2-il)propil)diclorhidrato o 2,2'-azobis(amidinopropil)diclorhidrato.

Como iniciadores de radicales libres solubles en aceite pueden mencionarse, por ejemplo, peróxidos de dialquilo o de diarilo, tales como peróxidos de di-ter.-amilo, peróxidos de dicumilo, bis(ter.-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-bis(ter.-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de ter.-butilcumeno, 2,5-bis(ter.-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexeno, 1,1-bis(ter.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(ter.-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-bis(ter.-butilperoxi)butano o di-ter.-butilperóxido, peroxi-ésteres alifáticos y aromáticos tales como peroxineodecanoato de cumilo, 2-peroxineodecanoato de 2,4,4-trimetilpentilo, peroxineodecanoato de ter.-amilo, peroxineodecanoato de ter.-butilo, peroxipivalato de ter.-amilo, peroxipivalato de ter.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter.-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter.-butilo, peróxido-etilacetato de ter.-butilo, 1,4-bis(ter.-butilperoxi)ciclohexano, peroxiisobutanoato de ter.-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de ter.-butilo, peroxiacetato de ter.-butilo, peroxibenzoato de ter.-amilo o peroxibenzoato de ter.-butilo, peróxidos de dialcanoilo o peróxidos de dibenzoilo, tales como peróxido de diisobutanoilo, peróxido de bis(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano o peróxido de dibenzoilo, así como peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de bis(4-ter.-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de bis(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di-ter.-butilo, peroxidicarbonato de diacetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, peroxiisopropilcarbonato de ter.-butilo o carbonato de ter.-butilperoxi-2-etilhexilo. Como azo-iniciadores bien solubles en aceite se usan, por ejemplo, 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico).

Como iniciador azoico de radicales libres preferiblemente se emplea un compuesto seleccionado del grupo que comprende 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico) o 2,2'-azobis(amidinopropil)diclorhidrato. Obviamente también es posible emplear mezclas de los iniciadores de radicales libres previamente mencionados.

La cantidad de iniciador de radicales libres empleado en la preparación del copolímero de la invención por lo regular es de 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso y principalmente preferible de 1 a 4 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros.

En la preparación del copolímero de la invención es posible incluir opcionalmente una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador de radicales libres en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar la cantidad total por la cantidad residual opcionalmente restante de iniciador de radicales libres durante la reacción de polimerización. La cantidad total o la cantidad residual opcionalmente restante de iniciador de radicales puede terminar de dosificarse en el recipiente de polimerización de manera discontinua, en una o varias porciones, o de manera continua con flujos de cantidad constantes o variables. De manera principalmente ventajosa se efectúa la dosificación de los iniciadores de radicales libres durante la reacción de polimerización de manera continua, con flujos de cantidad constantes, principalmente en forma de una solución del iniciador de radicales libres con el solvente usado.

En una modalidad preferida, las cantidades totales de los monómeros A, B, así como opcionalmente C, se incluyen en una carga inicial en un solvente y se dosifica un iniciador de polimerización por radicales libres en condiciones de polimerización de manera discontinua en varias porciones.

El copolímero de la invención tienen ventajosamente un valor K en el rango de ≥ 10 y ≤ 130 (determinado a 25 °C en una solución acuosa de 1 % en peso). De manera principalmente ventajosa, el copolímero tiene un valor K en el

rango de ≥ 20 y ≤ 100 . Establecer el valor de K durante la producción del copolímero de la invención es corriente para el experto en la materia y se efectúa ventajosamente por medio de polimerización en solución, iniciada por radicales libres, en presencia de compuestos de transferencia de cadena de radicales libres, los llamados reguladores de cadena de radicales. La determinación del valor K también es corriente para el experto en la materia (véase, por ejemplo, H. Fikentscher, "Sistemática de las celulosas a la luz de su viscosidad en solución" en Cellulose-Chemie 13 (1932), páginas 58 a 64 así como páginas 71 a 74 o Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, 2. Edición (1970), páginas 427 y 428).

Reguladores adecuados de cadena de radicales libres son, por ejemplo, iso-propanol o compuestos orgánicos que contienen azufre en forma enlazada. A estos pertenecen, por ejemplo, compuestos de mercaptano tales como mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido mercapto propiónico, butilmercaptano y dodecilmercaptano. Otros reguladores de cadena de radicales libres son corrientes para el experto en la materia. Si la polimerización se realiza en presencia de reguladores de cadena de radicales libres, con frecuencia se usan 0,01 a 10 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros.

Al producir el copolímero de la invención en el medio de polimerización, en la carga inicial, puede incluirse al menos una cantidad parcial del regulador de cadena de radicales libres y la cantidad residual opcionalmente restante se adiciona al medio de polimerización después del inicio de la reacción de polimerización por radicales libres de manera discontinua en una porción, de manera discontinua en varias porciones, así como de manera continua, con flujos de cantidades constantes o variables.

Mediante variación dirigida del tipo y de la cantidad de los monómeros A y B, así como opcionalmente C, es posible para el experto en la materia, preparar copolímeros de acuerdo con la invención que tienen una temperatura de transición vítrea o un punto de fusión en el rango de -60 a 270 °C. De acuerdo con la invención, la temperatura de transición vítrea del copolímero es ventajosamente ≥ 40 °C y ≤ 250 °C y preferiblemente ≥ 100 °C y ≤ 200 °C.

La temperatura de transición vítrea, T_g , es el valor límite de la temperatura de transición vítrea al cual ésta tiende cuando el peso molecular se incrementa, de acuerdo con G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere (Revista de coloides y revista de polímeros), volumen 190, página 1, ecuación 1). La temperatura de transición vítrea o el punto de fusión se determinan de acuerdo con el método DSC (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición del punto medio, DIN 53765).

De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie (Enciclopedia de la química industrial de Ullmann), volumen 19, página 18, 4. Edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de copolímeros débilmente reticulados, a lo sumo, es válida en una buena aproximación que:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n$$

donde $x^1, x^2, \dots x^n$ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros compuestos respectivamente sólo de uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y están listados, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992.; otras fuentes de temperatura de transición vítrea de homopolímeros son, por ejemplo, J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J.Wiley, New York 1975, y 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989).

La polimerización iniciada por radicales libres se efectúa dependiendo del iniciador de radicales libres empleado, habitualmente a temperaturas en el rango de 40 a 180 °C, preferentemente de 50 a 150 °C y principalmente de 60 a 110 °C. Tan pronto la temperatura durante la reacción de polimerización se encuentre por encima del punto de ebullición del solvente y/o de uno de los monómeros A y B, así como opcionalmente C, la polimerización se realiza ventajosamente a presión (> 1 atm absoluta). Las condiciones de presión y temperatura son corrientes para el experto en la materia o pueden determinarse por parte de éste en pocos experimentos rutinarios.

La preparación del copolímero de la invención puede realizarse en presencia de aire; la polimerización se efectúa ventajosamente, no obstante, en condiciones pobres de oxígeno o libres de oxígeno, un ejemplo en un gas inerte como nitrógeno o argón.

La preparación del copolímero de la invención puede efectuarse en equipos de polimerización habituales. Para esto se usa, por ejemplo, matraz de vidrio (laboratorio) o tanques con dispositivos de agitación (escala industrial), los cuales están provistos con un agitador de ancla, de hoja, rodete, villas entrecruzadas, MIG o agitador a contracorriente por impulsos de múltiples etapas. Principalmente en el caso de la polimerización en presencia sólo de pequeñas cantidades de solvente, también puede ser ventajoso realizar la polimerización en reactores

amasadores usuales de uno o dos ejes (co- o contra -rotación) tales como, por ejemplo, aquellos de la empresa List o Buss SMS.

5 Si la preparación del copolímero de la invención se efectúa en un solvente orgánico, entonces por lo regular el solvente orgánico se retira al menos parcialmente, ventajosamente en $\geq 50\%$ en peso o $\geq 90\%$ en peso y de manera principalmente ventajosa se retira completamente y el copolímero se lleva a agua, ventajosamente agua desionizada. Los métodos correspondientes son corrientes para el experto en la materia. De esta manera, el intercambio del solvente por agua puede efectuarse, por ejemplo, de tal manera que el solvente, por ejemplo a presión atmosférica o a presión atmosférica ($< 1\text{atm}$ absoluta) se destile al menos parcialmente, de manera ventajosa completamente en una o varias etapas y se reemplace con agua. Con frecuencia puede ser favorable retirar el solvente de la solución introduciendo vapor de agua y en tal caso, simultáneamente, reemplazarlo por agua. Este es principalmente el caso cuando el solvente orgánico tiene cierta volatilidad con vapor de agua.

Principalmente son ventajosos los copolímeros de la invención que a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm (absoluta) tienen una solubilidad $\geq 100\text{ g}$, preferible $\geq 300\text{ g}$ y principalmente preferible $\geq 500\text{ g}$ por 1000 g de agua desionizada. Con frecuencia, los copolímeros tienen una solubilidad ilimitada con agua desionizada.

15 Los copolímeros de la invención pueden presentarse de acuerdo con la invención en forma de polvos de copolímero [por ejemplo, de soluciones acuosas de copolímero mediante liofilización, secado con rodillos o secado por atomización] o en forma de soluciones en medios acuosos o en solventes orgánicos y emplearse de acuerdo con la invención. Con ventaja se emplean polvos de copolímeros o soluciones del copolímero de la invención en un medio acuoso. Principalmente se emplean los copolímeros de la invención en el medio acuoso en el cual se ha realizado la polimerización de los copolímeros, o el cual se ha obtenido después de intercambiar el solvente orgánico por agua.

20 Los copolímeros que pueden obtenerse según el método de la invención actúan, por una parte, como espesantes en el medio acuoso y, por otra parte, tienen la capacidad de formar películas hidrosolubles o hidrosolubles después de irradiarse con UV. Por lo tanto, se emplean principalmente en preparaciones cosméticas y farmacéuticas, por ejemplo como aditivos o vehículos en laca para el cabello, fijadores de cabello o spray para cabello, en preparaciones cosméticas para la piel, o geles de adhesión para la piel o como productos inmunoquímicos, tales como recubrimientos de catéter. Aplicaciones farmacéuticas especiales de los copolímeros de la invención comprenden en particular como aglutinantes en húmedo o en seco, retardantes de matriz o retardantes de recubrimiento (para formas de administración de liberación lenta), recubrimientos de liberación instantánea adyuvantes de recubrimiento de grageas. Además, los copolímeros de la invención pueden usarse como sustancias auxiliares en la agroquímica, por ejemplo para el recubrimiento de semillas o para formulaciones de fertilizantes de liberación en el suelo, o como auxiliares en la preparación de granulados para alimento de peces.

25 Debido al alto efecto de dispersión de los copolímeros de la invención, tanto para pigmentos orgánicos como también para inorgánicos, éstos se consideran como antioxidantes o removedores de óxido de superficies metálicas, como agentes para impedir incrustaciones en las calderas o como removedores de incrustaciones de calderas, como agentes de dispersión en dispersiones pigmentos de tinte, por ejemplo en tintas de impresión. En este contexto también puede hacerse referencia al uso de los copolímeros de la invención para medios de registro con chorro de tinta, pastas de plumas fuente y de bolígrafos.

35 Desde el punto de vista de aplicación industrial también es de interés la tendencia alta de los copolímeros de la invención a formar complejos con otros compuestos orgánicos, por ejemplo hidrocarburos inferiores, fenoles, taninos o diversos antioxidantes, con enzimas y proteínas así como con otros polímeros orgánicos. Además, los copolímeros de la invención tienen la capacidad de formar complejos con compuestos inorgánicos, principalmente con peróxido de hidrógeno, metales o sales metálicas. Por consiguiente, los copolímeros de la invención pueden usarse ventajosamente para retirar taninos, fenoles, proteínas o cationes polivalentes del medio acuoso, en intercambiadores iónicos, para estabilizar peróxido de hidrógeno, por ejemplo en desinfectantes o para estabilizar antioxidantes, por ejemplo en preservativos. Los copolímeros de la invención pueden usarse además para la estabilización de coloides metálicos. En este contexto puede hacerse referencia también al uso de los copolímeros de la invención para preparar núcleos de cristalización de metales nobles para la precipitación de plata y también como estabilizantes para emulsiones de haluro de plata.

40 Los copolímeros de la invención son adecuados además para modificar propiedades de superficie y de interface. Por lo tanto, pueden emplearse, por ejemplo, para hidrofiliación de superficies y como tales pueden usarse como auxiliares en textiles, por ejemplo como auxiliares para extracción y nivelación en procesos de tintura de textiles o como agentes abrillantadores en procesos de estampado de textiles. Debido al efecto modificador para las superficies, los copolímeros de la invención pueden usarse para recubrir sustratos orgánicos e inorgánicos, tales como para poliolefinas, para video o para fibras de vidrio, por ejemplo. También puede hacerse referencia en este contexto al uso de los copolímeros de la invención como auxiliares en la recuperación de aceite de agua aceitosa, como auxiliares en la extracción de petróleo crudo y gas natural y también para el transporte del petróleo crudo y del gas natural. Además, los copolímeros de la invención encuentran aplicación como auxiliares en la purificación de aguas residuales, ya sea como floculantes o en la remoción de residuos de colorantes y de aceite de las aguas

residuales. Los copolímeros de la invención también pueden usarse como catalizadores de transferencia de fase y como mejoradores de solubilidad.

Además, los copolímeros de la invención se usan en la pintura de poliolefinas, como inhibidores de transferencia de color en detergentes, como inhibidores de mezclado de color para materiales fotográficos de transferencia de difusión, como promotores de adhesión para tintes, como auxiliares para la litografía, para el proceso de imágenes fotográficas, para procesos de heliografía, como auxiliares para fundición de metales y endurecimiento de metales, como auxiliares en baños para templar metales, como auxiliares en el análisis de gases, como componente en aglutinantes de cerámica, como auxiliares de papel para papeles especiales, como aglutinantes en pinturas para papel y como componentes de aglutinante en ventas enyesadas.

Los copolímeros de la invención son adecuados además como conductores de protones y pueden emplearse en capas conductoras de electricidad, por ejemplo en cátodos de transferencia de carga, como electrolitos sólidos, en baterías sólidas, por ejemplo, tales como principalmente baterías de litio. A partir de los polímeros de la invención también pueden producirse lentes de contacto, fibras sintéticas, filtro de aire, por ejemplo filtros para cigarrillos, o membranas. Además, los copolímeros de la invención encuentran aplicación en capas resistentes al calor, capas sensibles al calor y resistencias sensibles al calor.

Los copolímeros de la invención son adecuados de modo particularmente ventajoso para aplicaciones en los que un entrecruzamiento fotoquímico de los copolímeros es ventajoso. Estas ventajas pueden ser, por ejemplo, la fijación de superficies, la generación de geles parcialmente reticulados o reticulados. Por lo tanto, los copolímeros de la invención y/o formulaciones que contienen dichos copolímeros son adecuados de manera ventajosa para la aplicación de retardantes de recubrimiento y formadores de gel, principalmente para formas de administración de liberación lenta de medicamentos, para recubrimientos de semillas, para adhesivos que pueden reticularse fotoquímicamente y geles adhesivos, principalmente geles adhesivos de piel, para medios de registro a chorro de tinta, tintas de impresión, agentes de recubrimiento, por ejemplo para fibras, láminas, vidrios superficies de cualquier tipo, para fijado fotoquímico de los copolímeros en membranas, en particular en membranas poliméricas y principalmente para hidrofiliación duradera y de manera que no pueda retirarse mediante lavado, de superficies de membrana.

De manera principalmente ventajosa, los copolímeros de la invención encuentran aplicación como agentes de recubrimiento o adobo para semillas, como aglutinante o como agente de recubrimiento para fármacos, como formador de película o espesante en formulaciones cosméticas, como componente de adhesivo en adhesivos o barras adhesivas, como agente de recubrimiento de papel, fibras de vidrio o catéteres medicinales, como agentes aglutinantes en la producción de fibras y lacas así como para la formación de poros y en la hidrofiliación permanente de membranas poliméricas.

A partir de los copolímeros de la invención pueden prepararse películas de copolímero aplicando soluciones de copolímeros sobre sustratos o en sustratos, después se retiran los solventes, por ejemplo calentando a presión normal o a presión subatmosférica y al mismo tiempo los copolímeros se hacen película a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea o a la temperatura de formación de película correspondiente de los copolímeros; y después, las películas de copolímero obtenidas se irradian con luz UV por lo cual se forman películas de copolímero reticulado que tienen nuevas propiedades mejoradas tales como, por ejemplo, hidrosolubilidad reducida, dureza elevada o propiedades mejoradas de extensión. Como fuente de UV pueden emplearse las fuentes habituales, por ejemplo lámparas de vapor de mercurio de baja, media o alta presión, las cuales pueden tener potencias de 20 a 100 J/seg x cm². En esto, las lámparas con potencia más alta permiten en general una reticulación más rápida. En algunos casos, durante la irradiación reticulante el solvente residual puede retirarse simultáneamente en virtud del componente IR de las lámparas.

Si los copolímeros de la invención van a emplearse para la formación de poros y la hidrofiliación permanente de membranas poliméricas, entonces principalmente se emplean aquellos polímeros sintéticos que presentan una buena solubilidad en solventes polares, apróticos pero ninguna solubilidad, o solamente una muy baja, en medios acuosos tales como, por ejemplo, polisulfonas tales como poliétersulfonas, principalmente polisulfonas aromáticas poliméricas, que se comercializan, por ejemplo, bajo el nombre comercial Ultrason® de BASF SE, Radel® y Udel® de Solvay GmbH. Además, para la preparación de la membrana también se utilizan, por ejemplo, polivinilideno fluoruro (PVDF), el cual se comercializa, por ejemplo, bajo el nombre comercial Kynar® PVDF de Arkema S.A., Dyneon® PVDF de Dyneon GmbH o Solef® PVDF de Solvay GmbH, así como policarbonatos adecuados, polivinilcloruro, poliácridatos, poliéteres, derivados de celulosa, polisorbatos, poliuretanos. En tal caso la preparación de la membrana se efectúa de tal manera que el polímero sintético correspondiente se disuelve conjuntamente con un copolímero de la invención en un solvente polar aprótico, principalmente dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona o mezclas de los mismos y se precipitan de estos en condiciones adecuadas de precipitación para formar membranas poliméricas porosas.

En tal caso las cantidades se seleccionan de tal manera que en la solución polimérica terminada la cantidad de polímero sintético es por lo regular de 10 a 25 % en peso, preferentemente de 12 a 20 % en peso y principalmente

de 14 a 18% en peso, mientras que la cantidad de copolímero de la invención por lo regular es de 0,1 a 15 % en peso, preferentemente de 1 a 10 % en peso y principalmente de 2 a 8 % en peso. Además del copolímero de la invención pueden emplearse otros copolímeros hidrosolubles como, por ejemplo, homo- o copolímeros de vinilpirrolidona.

- 5 La solución polimérica se filtra por lo regular y a continuación se introduce a un medio de precipitación, de una manera corriente para el experto en la materia, por ejemplo mediante una boquilla de precipitación (véase a este respecto, por ejemplo, K. Ohlrogge, K. Ebert, Membranas: fundamentos, métodos y aplicaciones industriales, editorial Wiley-VCH, Weinheim, 2006).

10 En este contexto el medio de precipitación generalmente está compuesto de una mezcla de uno de los solventes polares apróticos mencionados previamente con agua, el cual inicia la precipitación del polímero sintético, pero por otra parte también disuelve parcialmente el copolímero hidrofílico para formar una membrana porosa. Obviamente el medio de precipitación puede contener aditivos adicionales habituales. Dependiendo del tipo de introducción de la solución polimérica al medio de precipitación se obtienen preferiblemente membranas planas y de fibras huecas.

15 Mediante irradiación a continuación de las membranas porosas obtenidas con luz UV, el copolímero de acuerdo con la invención que queda sobre la superficie la membrana se somete a una reacción de reticulación, por lo cual el copolímero reticulado de la invención se vuelve hidrosoluble y adhiere de manera permanente a la superficie de la membrana de tal modo que simultáneamente las propiedades hidrofílicas del copolímero reticulado de la invención prácticamente no cambian.

Los siguientes ejemplos no limitantes pretenden ilustrar la invención.

20 I. Preparación del polímero

Polímero A

25 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l, equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, se cargaron a 20 hasta 25 °C (temperatura ambiente) y bajo una atmósfera de nitrógeno 410 g de N-vinilpirrolidona, 870 g de agua desionizada, 1,2 g de una solución de amoníaco acuosa al 25 % en peso, así como 11,5 g de una solución al 35% en peso de acrilato de 4-[(benzoilfenoxi)carboxi]butilo en metiletilcetona y la mezcla de reacción obtenida se calienta bajo una atmósfera de nitrógeno a 75 °C. Después de alcanzar esta temperatura a la mezcla de reacción se adicionaron de una sola vez 10,0 g de una solución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,5 g de una solución acuosa al 0,01 % en peso de cloruro de cobre II. Comenzando simultáneamente a la mezcla de polimerización se terminaron de dosificar de manera continua 2,0 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso durante 35 minutos, después la mezcla de polimerización se calentó a 85 °C y revolvió durante 25 minutos a esta temperatura. A continuación, se adicionaron de una sola vez 1,7 g de la solución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,2 g de la solución acuosa al 0,01 % en peso de cloruro de cobre II y la mezcla de polimerización se revolvió por una hora a 85 °C. A continuación, se adicionaron de una sola vez 2,9 g de la solución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,2 g de la solución acuosa al 0,01 % en peso de cloruro de cobre II, la mezcla de polimerización se revolvió por una hora más a 85 °C y después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución polimérica con un contenido de sólidos de 32 % en peso. El polímero obtenido presentó un valor K de 29.

40 El contenido de sólidos se determinó generalmente secando una cantidad definida de la solución acuosa de polímero (cerca de 1 g) en un crisol de aluminio con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm A 120 °C en una estufa de secado hasta que el peso se mantuvo constante (cerca de dos horas). Se realizaron respectivamente dos mediciones separadas. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor medio de ambos resultados respectivos de medición.

45 La determinación del valor K de acuerdo con Fikentscher se efectuó generalmente a 25 °C con un instrumento de la firma Schott, Maguncia (capilares: micro-Ostwald; tipo: MO-Ic). Las soluciones acuosas de copolímero obtenidas se mezclaron con agua desionizada de modo que las soluciones homogéneas resultantes tenían un contenido de polímero de 1,0% en peso.

Polímero B

50 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l, equipado con agitador de ancla, condensador de reflujo y un tubo para entrada de nitrógeno se cargaron a temperatura ambiente y bajo una atmósfera de nitrógeno 200 g de N-vinilpirrolidona, 950 g de agua desionizada y el valor de pH se ajustó a 8,5 mediante una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso. A continuación se calentó la carga inicial acuosa a 75 °C. Cuando se logró una temperatura de 70 °C, se adicionaron de una sola vez 0,5 g de una solución al 25% en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) en iso-propanol y comenzando simultáneamente se adicionó de manera continua una mezcla de

43,6 g de N-vinilpirrolidona y 6,4 g de una solución al 35 % en peso de acrilato de 4-[(benzoilfenoxi)carboxi]butilo en metiletilcetona durante 30 minutos. A continuación se dejó la mezcla de polimerización agitándose por 30 minutos a 75 °C, nuevamente se adicionaron de una sola vez 0,5 g de la solución isopropanólica de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), se dejó revolviendo por otros 60 minutos a 75 °C, se adicionaron de una sola vez 2,0 g más de la solución isopropanólica de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), se dejó revolviendo por otros 30 minutos a 75 °C, luego se calentó la mezcla de polimerización a 90 °C y se dejó a esta temperatura por 2 horas. La solución de copolímero obtenida de esta manera se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido fórmico, se revolvió por 30 minutos, a continuación se neutralizó mediante la solución acuosa de amoniaco al 25% en peso y luego la solución de polímero obtenida se destiló por arrastre con vapor de agua hasta que se destilaron cerca de 500 ml de líquido del recipiente de polimerización hacia el receptor de destilación. A continuación, la solución de polímero obtenida se enfrió a temperatura ambiente. La solución de polímero obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 21 % en peso. El valor K se determinó en 93.

Polímero C

La preparación de polímero C se efectuó de manera análoga al polímero B, con la diferencia de que se adicionaron 2,4 g de 4-viniloxibenzofenona en lugar de acrilato de 4-[(benzoilfenoxi)carboxi]butilo. La solución de polímero obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 23 % en peso. El valor K se determinó en 90.

Polímero D

La preparación del polímero D se efectúa de manera análoga al polímero B, con la diferencia de que se adicionaron 2,4 g de benzoato de 2-(acrililoixi)etil-4-(4-clorobenzoilo) (Uvecryl® P 36 de la empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH) en lugar de acrilato de 4-[(benzoilfenoxi)carboxi]butilo. La solución de polímero obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 25 % en peso. El valor K se determinó 95.

Polímero E (ejemplo comparativo 1)

La preparación del polímero E se efectuó de manera análoga a la preparación del polímero A, con la diferencia de que no se empleó acrilato de 4-[(benzoilfenoxi)carboxi]butilo. La solución de polímero obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 31 % en peso. Se determinó un valor K de 31.

Polímero F (ejemplo comparativo 2)

La preparación del polímero F se efectuó de manera análoga a la preparación de polímero B, con la diferencia de que no se empleó acrilato de 4-[(benzoilfenoxi)carboxi]butilo. La solución de polímero obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 19 % en peso. Se determinó un valor K de 93.

30 II. Estudios de la solubilidad de las películas poliméricas

Todas las soluciones poliméricas previamente mencionadas se ajustaron con agua desionizada a un contenido de sólidos de 15% en peso. A continuación se liofilizaron cantidades parciales de las soluciones poliméricas de los polímeros E y F, a continuación se recogieron en iso-propanol para una solución alcohólica de 15 % en peso y se mezclaron respectivamente con 1 % en peso de los siguientes fotoiniciadores disponibles comercialmente: Irgacur® 500 y Darocur® 1173 (productos comerciales de la empresa Ciba Spezialitätenchemie, Lampertheim) así como benzofenona, cada caso respecto del contenido de sólidos de las soluciones poliméricas y se revolviaron de manera homogénea agitando durante cinco minutos. A continuación, las soluciones poliméricas de los polímeros A a F, así como las soluciones poliméricas adicionadas con los fotoiniciadores previamente mencionados de los polímeros E y F, en dos series, se aplicaron con un espesor de capa de 500 μm a placas de vidrio libres de grasa que miden 8 x 30 y las placas de vidrio recubiertas obtenidas de esta manera se secaron por 24 horas en una cámara climatizada a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire. Las películas poliméricas obtenidas sobre las placas de video presentaron un espesor de capa de aproximadamente 50 μm . Después de secar se irradió una serie de las placas de vidrio recubiertas usando un equipo de exposición de UV de la empresa IST Strahlentechnik Metz GmbH, el cual contiene dos lámparas del tipo eta plus M400-U2HC (el emisor de UV está en el rango de longitud de onda desde 180 a 450 nm) con una intensidad de radiación de 3700 mJ/cm^2 . Después de esto, las placas de vidrio recubiertas de ambas series se sumergieron verticalmente en agua desionizada a temperatura ambiente por cinco minutos, después de lo cual las placas de video recubiertas se secaron con un paño de algodón y el recubrimiento de las placas de video se evaluó visualmente. Los resultados obtenidos están listados en la tabla siguiente:

Polímero	Estado de la película sin irradiar	Baño de agua irradiada
A	disuelta	no disuelta
B	disuelta	no disuelta
C	disuelta	no disuelta
D	disuelta	no disuelta
E	disuelta	disuelta
E + Irgacur 500	disuelta	disuelta
E + Darocur 1173	disuelta	disuelta
E + Benzofenona	disuelta	disuelta
F	disuelta	disuelta
F + Irgacur 500	disuelta	disuelta
F + Darocur 1173	disuelta	disuelta
F + Benzofenona	disuelta	disuelta

5 De los resultados se ve claramente que los copolímeros de la invención (polímeros A a D), después de la irradiación con luz UV, formaron películas hidrosolubles, en algunos casos fácilmente hinchadas, mientras que las películas poliméricas correspondientes sin irradiación con UV se disolvieron completamente en agua. Por lo contrario, las polivinilpirrolidonas (polímeros E y F), que no comprendían monómeros de la fórmula general (I) en forma incorporada al polímero, o a las cuales se habían mezclado después los llamados fotoiniciadores UV como componentes separados, formaron solamente películas poliméricas hidrosolubles incluso después de irradiación correspondiente de UV.

10

REIVINDICACIONES

1. Copolímero que contiene en forma incorporada al polímero

0,01 a 20 % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado de la fórmula general (I) [monómeros A],

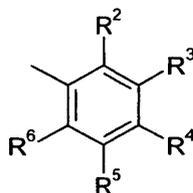
5 50 a 99,99 % en peso de al menos una N-vinilo lactama de la fórmula general (VII) [monómeros B] y

0 a 49,99 % en peso de al menos otro compuesto etilénicamente insaturado que se diferencia de los monómeros A y los monómeros B [monómeros C], en cuyo caso las cantidades totales de los monómeros A, B y C suman 100 % en peso (cantidad total de monómeros), con

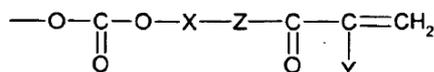
R-(C=O)-R¹ como fórmula (I), en cuyo caso

10 R representa un residuo alquilo de C₁-C₄ de cadena recta, un residuo alquilo de C₃ a C₄ ramificado, opcionalmente sustituido, un residuo arilo o el residuo R¹ y

R¹ representa el residuo

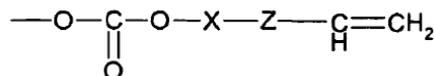


15 Donde los residuos R² a R⁶ son recíprocamente iguales o diferentes y representan hidrógeno, alquilo, arilo, OH, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, SC₂H₅, F, Cl, Br, CN, CO₂H, CO₂alquilo, CO₂arilo, CF₃, N(alquilo)₂, N(alquilo)(arilo), N(arilo)₂, N⁺(alquilo)₃A⁻, N⁺H(alquilo)₂A⁻, donde A⁻ representa el anión de un ácido y al menos uno pero máximo tres de los residuos R² a R⁶ representa uno de los residuos



fórmula (II),

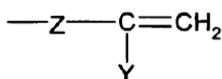
o



fórmula (III),

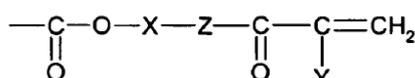
20

o



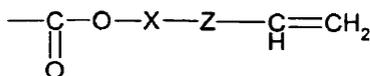
fórmula (IV),

o



fórmula (V),

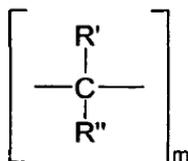
25 o



fórmula (VI)

donde

X representa un residuo alquileo divalente, opcionalmente sustituido $-(\text{CH}_2)_m-$, un residuo

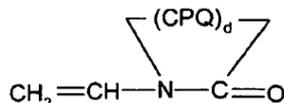


- 5 Con $m = 1$ a 10, donde R' y R'' son recíprocamente iguales o diferentes y representan hidrógeno, alquilo, arilo, CO_2H , CO_2CH_3 o $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, un residuo alquileo perfluorado $-(\text{CF}_2)_m-$ con $m = 1$ a 10, un residuo oxaalquileo del tipo $-(\text{CH}_2)_n\text{—O—}(\text{CH}_2)_p-$, un residuo de oxaalquileo perfluorado del tipo $-(\text{CF}_2)_n\text{—O—}(\text{CF}_2)_p-$ con $n = 1$ a 5 y $p = 1$ a 5, o un residuo polioxaalquileo opcionalmente perfluorado con 2 a 20 átomos de oxígeno que están enlazados entre sí por medio de al menos un grupo $-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)-$, representa un residuo de alquileo del tipo $-(\text{CH}_2)_a\text{—O—CO—O}(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a\text{—O—CO—NH—}(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a\text{—NH—CO—O—}(\text{CH}_2)_b-$, $(\text{CH}_2)_a\text{—CO—}(\text{CH}_2)_b-$ o $-(\text{CH}_2)_a\text{—O—CO—}(\text{CH}_2)_b-$ con $a = 1$ a 10 y $b = 1$ a 10, un residuo fenileno o cicloalquileo con 5 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituido en posición o, m y/o p con alquilo, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , SH, SCH_3 , SC_2H_5 , Cl, F, $\text{N}(\text{alquilo})_2$ o $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, un residuo (bis)metilencicloalquileo con 6 a 12 átomos de carbono,

Y representa hidrógeno, alquilo o arilo, y

- 15 Z representa O u NY,

o para el caso en que R representa un residuo arilo, uno de los R^2 o R^6 puede representar un átomo de azufre, a través del cual el residuo arilo R esta enlazado con R^1 en posición o, y con



como fórmula (VII), donde

- 20 P, Q: independientemente entre sí significan hidrógeno y/o alquilo y

d: significa un número entero de 2 a 8.

2. Copolímero según la reivindicación 1, el cual contiene exclusivamente

0,1 a 5% en peso de monómeros A, y

95 a 99,9% en peso de monómeros B.

- 25 3. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 o 2, el cual contiene como monómero B a N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama.

4. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, el cual contiene como monómero A un compuesto en el cual

R significa fenilo,

R^2 , R^3 , R^5 , R^6 son hidrógeno, y

- 30 R^4 es un grupo de la fórmula (II), donde

X es $(\text{CH}_2)_4$,

Y es hidrógeno, y

Z significa O.

5. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, el cual contiene como monómero A. Compuesto en el cual

5 R es fenilo,

R^2 , R^3 , R^5 , R^6 son hidrógeno, y

R^4 es un grupo de la fórmula (IV), donde

Y es hidrógeno, y

Z significa O.

10 6. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, el cual contiene como monómero A un compuesto en el cual

R significa p-clorofenilo,

R^2 , R^3 , R^5 , R^6 significan hidrógeno, y

R^4 significa un grupo de la fórmula (V), donde

X significa $(\text{CH}_2)_2$

15 Y significa hidrógeno, y

Z significa O.

7. Método para producir un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los monómeros A y B, así como opcionalmente C, se polimerizan por radicales libres.

20 8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque las cantidades totales de monómeros A, B, así como opcionalmente C, se introducen como carga inicial un solvente y se dosifica un iniciador de polimerización por radicales libres en condiciones de polimerización.

25 9. Uso de un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 6 como agente de recubrimiento o adobo para semillas, aglutinantes o material de recubrimiento para fármacos, formadores de película o espesantes en formulaciones cosméticas, componentes adhesivos, agentes de recubrimiento de papel, fibras de vidrio o catéteres medicinales, aglutinantes en la preparación de pinturas y lacas así como para formación de poros en y la hidrofiliación permanente de membranas poliméricas.

30 10. Método para recubrir o para modificar un sustrato, caracterizado porque se aplica una solución de un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 6 sobre un sustrato o en un sustrato, después se retira el solvente a presión atmosférica o a presión subatmosférica, simultáneamente el copolímero se hace una película y después la película de copolímero obtenida se irradia con luz UV.