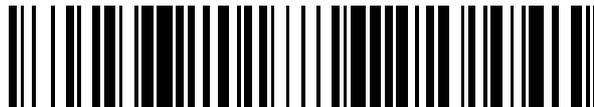


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 355**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2013** **E 13182568 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015** **EP 2708580**

54 Título: **Polímero fotorreactivo**

30 Prioridad:

12.09.2012 DE 102012216170

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2015

73 Titular/es:

BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen, DE y
KIT KARLSRUHER INST. OF TECHNOLOGY
BELLA BATTERY UND ELECTROCHEMISTRY
LABORATORY (50.0%)

72 Inventor/es:

URBAN, DIETER;
LICHT, ULRIKE;
SMIT, THEO;
BARNER-KOWOLLIK, CHRISTOPHER;
DELAITRE, GUILLAUME y
FRICK, ELENA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 539 355 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

Polímero fotorreactivo

5 La invención se refiere a un polímero fotorreactivo que puede prepararse mediante polimerización por radicales usando al menos un monómero fotorreactivo, presentando el monómero fotorreactivo al menos un doble enlace C-C que puede polimerizarse por radicales, al menos un grupo hidrófilo determinado y al menos un grupo fotorreactivo determinado. La invención se refiere también a composiciones acuosas que contienen este polímero así como a combinaciones de este polímero con compuestos con dobles enlaces pobres en electrones para la reticulación fotoquímica del polímero.

10 Se conoce formar películas de polímero a partir de dispersiones poliméricas acuosas, por ejemplo de dispersiones de poliacrilato. Las películas de este tipo deben reticularse con frecuencia para la obtención de las propiedades de aplicación técnica necesarias o deseadas de modo que tiene lugar una reacción de reticulación interparticular entre las partículas poliméricas. Para esto es necesario hacer reaccionar monómeros reactivos en la polimerización en emulsión de modo que éstos se asienten en la superficie de partículas. Además es deseable con frecuencia una reticulación a temperatura ambiente, en particular en reacciones de reticulación que se realizan sobre sustratos sensibles a la temperatura.

15 Se conoce también formar películas de polímero a partir de soluciones acuosas de polímeros solubles en agua. Las películas compuestas de polímeros solubles en agua muestran una sensibilidad al agua especialmente alta que puede reducirse únicamente mediante una alta densidad de reticulación. Tales reacciones de reticulación requieren por regla general o bien altas temperaturas, tiempos de reacción largos o la adición de reactivos muy tóxicos, por ejemplo aziridinas.

20 El objetivo de la presente invención era poner a disposición polímeros hidrófilos, es decir solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, con los que pudieran formarse películas sin sistemas acuosos, que pudieran reticularse a bajas temperaturas (por ejemplo temperatura ambiente) sin adición de compuestos tóxicos para dar películas con estabilidad frente al agua mejorada.

25 Son objeto de la invención polímeros fotorreactivos que pueden prepararse mediante polimerización por radicales usando al menos un monómero fotorreactivo, presentando el monómero fotorreactivo

- (i) al menos un doble enlace C-C que puede polimerizarse por radicales,
- (ii) al menos un grupo hidrófilo, seleccionado de un grupo etilenglicol y grupos polietilenglicol con al menos 2 unidades de etilenglicol y
- 30 (iii) al menos un grupo fotorreactivo, siendo el grupo fotorreactivo un grupo carbonilo que puede fotoenolizarse.

Es también objeto de la invención una composición acuosa que contiene un polímero fotorreactivo de acuerdo con la invención en agua en forma disuelta o dispersada. Son también objeto de la invención polímeros reticulados que pueden prepararse a partir de polímeros fotorreactivos de acuerdo con la invención mediante reticulación fotoinducida con un compuesto con al menos dos dobles enlaces pobres en electrones.

35 Es también objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de polímeros reticulados, en el que se ponen a disposición al menos un polímero fotorreactivo de acuerdo con la invención así como al menos un compuesto con al menos dos dobles enlaces pobres en electrones y se reticula fotoquímicamente.

40 Es también objetivo de la invención el uso de polímeros fotorreactivos de acuerdo con la invención para la reticulación de películas compuestas de polímeros por emulsión acuosas y de películas compuestas de polímeros solubles en agua para adhesivos, revestimientos, pinturas y barnices, tintas, agentes espesantes, resinas de agentes de pegajosidad, coloides protectores y agentes dispersantes.

A continuación se usa la denominación (met)acrilato y denominaciones similares como modo de escritura abreviado para "acrilato" o "metacrilato".

45 El término "fotorreactivo" se refiere a compuestos que pueden establecer reacciones químicas fotoinducidas, es decir su reactividad química aumenta mediante la acción de la luz.

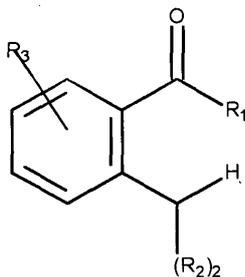
Los monómeros fotorreactivos presentan al menos uno, preferentemente un único doble enlace C-C que puede polimerizarse por radicales. Son adecuados por ejemplo monómeros en los que el doble enlace C-C que puede polimerizarse por radicales es parte de un grupo acrilato o metacrilato.

50 Los monómeros fotorreactivos presentan además al menos un grupo hidrófilo. El grupo hidrófilo hace que en dispersiones poliméricas se encuentre el grupo fotorreactivo espacialmente adyacente junto con el grupo hidrófilo en la superficie de partículas poliméricas dispersadas y así está a disposición para reacciones fotoinducidas con compuestos que se encuentran en la fase acuosa o que están asentados en la superficie de otras partículas poliméricas.

En el caso del grupo hidrófilo se trata de un grupo con uno o varios grupos etilenglicol, por ejemplo de 2 a 30, preferentemente de 3 a 30 o de 3 a 20, en particular de 4 a 20 o de 4 a 10 grupos etilenglicol. Si el monómero restante presenta proporciones más altas de elementos estructurales hidrófobos, se usan preferentemente más grupos etilenglicol, por ejemplo al menos de 5 a 20 o más. Si el monómero restante presenta proporciones sólo bajas de elementos estructurales hidrófobos, se usan preferentemente menos grupos etilenglicol, por ejemplo de 1 a 20 o de 2 a 10.

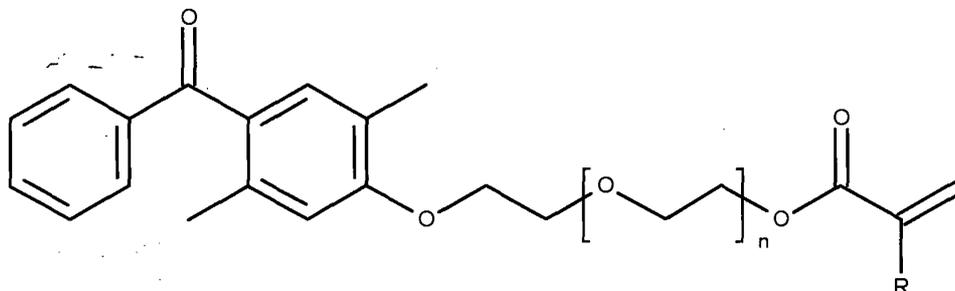
Los monómeros fotorreactivos presentan además al menos un grupo fotorreactivo, siendo el grupo fotorreactivo preferentemente un grupo carbonilo que puede fotoenlizarse. Un grupo carbonilo que puede fotoenlizarse es un grupo ceto o aldehído que puede transformarse con la acción de la luz en el respectivo tautómero enol. Los compuestos de este tipo se designan a continuación también de manera abreviada como "fotoenoles".

Los grupos carbonilo que pueden fotoenlizarse preferentes son grupos alfa-aril-carbonilo que pueden fotoenlizarse. Son adecuados por ejemplo compuestos en los que el grupo fotorreactivo se deriva de una unidad estructural de fórmula



en la que R₁ representa hidrógeno o un resto orgánico, por ejemplo un grupo alquilo o arilo, R₂ representa hidrógeno o un resto orgánico, por ejemplo un grupo alquilo, preferentemente metilo y R₃ representa los sustituyentes del anillo aromático que son iguales o distintos uno de otro y pueden estar unidos entre sí a través de una o varias estructuras de anillo, por ejemplo hidrógeno, grupos alquilo o arilo.

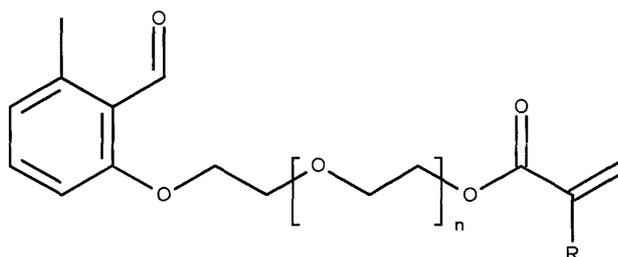
Los monómeros fotorreactivos preferentes son compuestos con la estructura



en la que n significa un número de 0 a 29, preferentemente de 4 a 19 y R significa hidrógeno o metilo.

Los compuestos de esta estructura se hacen reaccionar preferentemente partiendo de un etilenglicol con el correspondiente número de grupos etilenglicol $n = 0$ a 29 con cloruro de p-toluensulfonilo. A continuación se realiza la reacción con un compuesto que contiene un grupo fotorreactivo, siendo este grupo fotorreactivo tal como se ha descrito anteriormente un grupo carbonilo que puede fotoenlizarse. En la reacción posterior se realiza la introducción del doble enlace C-C que puede polimerizarse por radicales mediante reacción con un haluro de (met)acrilóilo, preferentemente un cloruro de (met)acrilóilo. Como alternativa puede realizarse la última etapa también la esterificación ácida con ácido (met)-acrílico según los procedimientos conocidos, siendo adecuados catalizadores tales como por ejemplo intercambiadores de iones ácidos. Como alternativa a esto son adecuados también catalizadores enzimáticos tales como por ejemplo una lipasa de *Candida Antarctica B*, que pueden obtenerse en el comercio con el nombre Novozym 435.

Los monómeros fotorreactivos preferentes son también compuestos con la estructura



en la que n significa un número de 0 a 19, preferentemente de 1 a 9 y R significa hidrógeno o metilo.

Los compuestos de esta estructura se preparan preferentemente partiendo de un (met)acrilato de poli(etilenglicol), es decir compuesto de partida contiene ya el grupo hidrófilo así el doble enlace C-C que puede polimerizarse por radicales. A continuación se hace reaccionar este producto de partida para la introducción del grupo fotorreactivo en primer lugar con cloruro de p-toluensulfonilo y a continuación con un compuesto que contiene un grupo fotorreactivo, siendo este grupo fotorreactivo tal como se ha descrito anteriormente un grupo carbonilo que puede fotoenlizarse.

En el caso del polímero de acuerdo con la invención puede tratarse de un homopolímero. Se prefieren sin embargo copolímeros, en particular copolímeros, en los que el monómero fotorreactivo está copolimerizado con uno o varios otros monómeros que no portan grupos fotorreactivos. En los copolímeros se usa el monómero fotorreactivo preferentemente en al menos el 0,1 % en peso, preferentemente en del 0,2 % al 40 % en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros.

Otros monómeros para la preparación de copolímeros se seleccionan por ejemplo de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀, (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de hasta 20 átomos de C que contienen ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces, monómeros de ácido o mezclas de estos monómeros. Pueden mencionarse por ejemplo ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C₁-C₁₀, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo o también butadieno así como mezclas de estos monómeros. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico del ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se tienen en consideración viniltolueno, alfa-metilestireno y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Los ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres vinílicos pueden mencionarse por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefiere éter vinílico de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicos se mencionan etileno, propileno, isopreno y cloropreno. Como otros monómeros se prefieren especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, estireno, (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀ y (met)acrilamida así como mezclas de estos monómeros. En una forma de realización se usan el 0-5 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 5 % en peso de (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀.

El polímero P1 se forma preferentemente en al menos el 0,1 % en peso, preferentemente en cantidades del 0,1 % al 5 %, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 4, de manera muy especialmente preferente del 0,5 % al 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de monómeros ácidos. Los monómeros ácidos son monómeros etilénicamente insaturados, que pueden polimerizarse por radicales que presentan al menos un grupo ácido. Los monómeros ácidos son por ejemplo ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilfosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se usan ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos alfa,beta-monoetilénicamente insaturados que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos de C en la molécula. Los ejemplos de esto son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético y ácido vinil-láctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados son adecuados por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico y sus mezclas, se prefiere especialmente ácido acrílico.

Los otros monómeros se usan en total preferentemente en una cantidad del 60 % al 99,9 % en peso y los monómeros fotorreactivos se usan preferentemente en una cantidad del 0,1 % al 40 % en peso.

Los monómeros fotorreactivos pueden prepararse por ejemplo eterificándose un compuesto sustituido con un grupo hidroxilo, que presenta un grupo alfa-aril-carbonilo que puede fotoenlizarse, en el grupo hidroxilo con polietilenglicol y convirtiéndose a continuación mediante esterificación en el éster del ácido (met)acrílico.

La polimerización puede realizarse mediante polimerización en emulsión o mediante polimerización en disolución. En la preparación de los polímeros mediante polimerización en emulsión, en el caso de los productos se trata

entonces de polímeros en emulsión, polimerizándose los monómeros etilénicamente insaturados, que pueden polimerizarse por radicales mencionados mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales en agua. Para fomentar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso, pueden usarse los coloides protectores y/o emulsionantes usados habitualmente como agentes dispersantes.

5 Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes se tienen en consideración sustancias tensioactivas tanto aniónicas, catiónicas como también no iónicas, cuyo peso molecular promediado en número se encuentra habitualmente por debajo de 2.000 g/mol o preferentemente por debajo de 1.500 g/mol, mientras que el peso molecular promediado en número de los coloides protectores se encuentra por encima de 2.000 g/mol, por ejemplo de 2.000 g/mol a 100.000 g/mol, en particular de 5.000 g/mol a 50.000 g/mol. Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias tensioactivas. Los emulsionantes adecuados son por ejemplo alcoholes grasos C₈ a C₃₆ etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, mono-alquilfenoles, di-alquilfenoles y tri-alquilfenoles C₄ a C₁₂ etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metal alcalino de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo C₈ a C₁₂, sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquil(C₁₂ a C₁₈)sulfónicos y sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquil(C₉ a C₁₈)arilsulfónicos. Los emulsionantes tensioactivos catiónicos son por ejemplo compuestos con al menos un grupo amino o amonio y al menos un grupo alquilo C₈-C₂₂. En caso de que se usen conjuntamente emulsionantes y/o coloides protectores como coadyuvantes para la dispersión de los monómeros, las cantidades usadas de los mismos ascienden por ejemplo a del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a los monómeros. Los nombres comerciales de emulsionantes son por ejemplo Dowfax®2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25. La sustancia tensioactiva se usa habitualmente en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse.

25 En la polimerización en emulsión se usan habitualmente iniciadores solubles en agua para la polimerización por radicales de los monómeros. Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son por ejemplo sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo. Son adecuados también los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (Red-Ox). Los sistemas de iniciador Red-Ox están constituidos por al menos un agente reductor en la mayoría de los casos inorgánico y un agente oxidante inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata por ejemplo de los iniciadores mencionados ya anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso de los componentes de reducción se trata por ejemplo de sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, tales como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, tales como acetónabisulfito o agente reductor tal como ácido hidroximetansulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador Red-Ox pueden usarse con uso conjunto de compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios estados de valencia. Los sistemas de iniciador Red-Ox habituales son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/sal de Na de ácido hidroximetan-sulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetansulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se usan en la mayoría de los casos en forma de soluciones acuosas, determinándose la concentración inferior mediante la cantidad de agua que puede sustituirse en la dispersión y la concentración superior mediante la solubilidad del respectivo compuesto en agua. En general asciende la concentración a del 0,1 % al 30 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 % al 10 % en peso, con respecto a la solución. La cantidad de los iniciadores asciende en general a del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. Pueden usarse también varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

50 En la polimerización pueden usarse también agentes reguladores de la polimerización, de manera abreviada agentes reguladores. Los agentes reguladores provocan una reacción de interrupción de cadena y reducen por consiguiente el peso molar del polímero. Los agentes reguladores se unen a este respecto al polímero, en general al extremo de la cadena. La cantidad de agentes reguladores puede ascender en particular a de 0,05 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,05 a 0,8 partes en peso y de manera muy especialmente preferente de 0,1 a 0,6 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse. Los agentes reguladores adecuados son en particular compuestos con un grupo mercapto tales como terc-butilmercaptano, éster etílico de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o tercdodecilmercaptano. En el caso de los agentes reguladores se trata en general de compuestos de bajo peso molecular con un peso molar inferior a 2000, en particular inferior a 1000 g/mol.

60 La polimerización en emulsión se realiza por regla general a de 30 °C a 130 °C, preferentemente de 50 °C a 90 °C. El medio de polimerización puede estar compuesto tanto únicamente de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma, tales como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Preferentemente se usa únicamente agua.

La alimentación de monómeros puede realizarse como procedimiento discontinuo, de manera continua o de manera escalonada. El procedimiento de alimentación puede realizarse en modo de conducción escalonado o en gradiente. Se prefiere el procedimiento de alimentación en el que se dispone una parte de la mezcla de reacción de polimerización, se calienta hasta la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación se alimenta a la zona de polimerización el resto de la mezcla de reacción de polimerización, habitualmente por medio de varias alimentaciones separadas espacialmente, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, de manera continua, de manera escalonada o coincidiendo con una reducción de la concentración con mantenimiento de la polimerización. En la polimerización puede disponerse también una semilla de polímero por ejemplo para el mejor ajuste del tamaño de partícula.

El modo y la manera en los que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales al recipiente de polimerización los conoce el experto medio. Tanto puede disponerse completamente en el recipiente de polimerización, como puede usarse conforme a su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales de manera continua o escalonada. En particular esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciador como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone una parte y el resto se alimenta conforme al consumo a la zona de polimerización. En caso de que se use un agente regulador del peso molecular, puede disponerse también el agente regulador en parte, puede añadirse total o parcialmente durante la polimerización o hacia el final de la polimerización.

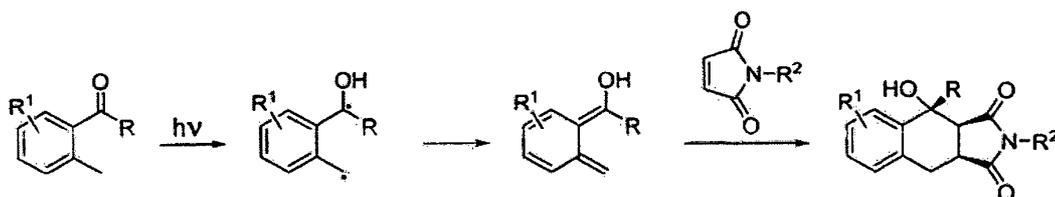
Para un alto rendimiento de espacio/tiempo del reactor se prefieren dispersiones con un contenido en sólidos lo más alto posible. Para poder conseguir contenidos en sólido > 60 % en peso, debería ajustarse un tamaño de partícula bimodal o polimodal, dado que por lo demás la viscosidad se vuelve demasiado alta y la dispersión ya no puede manipularse. La producción de una nueva generación de partículas puede realizarse por ejemplo mediante adición de semilla (documento EP 81 083), mediante adición de cantidades de emulsionante en exceso o mediante adición de miniemulsiones. Otra ventaja que acompaña a la baja viscosidad con alto contenido en sólido es el comportamiento de revestimiento mejorado con altos contenidos en sólido. La producción de una nueva/nuevas generación/generaciones de partículas puede realizarse hasta un momento discrecional. Éste depende de la distribución de tamaño de partícula pretendida para una baja viscosidad.

Los monómeros se añaden preferentemente al menos parcialmente durante la polimerización de manera continua. En parte pueden disponerse monómeros también en el recipiente de polimerización antes del inicio de la polimerización. Preferentemente se dispone como máximo el 30 % en peso de la cantidad total de los monómeros, de manera especialmente preferente como máximo el 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente como máximo el 10 % en peso de los monómeros en el recipiente de polimerización. Los demás monómeros, es decir preferentemente al menos el 70 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 80 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 90 % en peso se añaden durante la polimerización de manera continua. En una forma de realización especial no se disponen monómeros, es decir la cantidad total de los monómeros se alimenta durante la polimerización. Los componentes individuales pueden añadirse al reactor durante el procedimiento de alimentación desde arriba, en el lado o desde abajo por la base del reactor.

Para la eliminación de los monómeros residuales puede añadirse más iniciador también tras la finalización de la propia polimerización en emulsión, es decir tras una conversión de todos los monómeros (desodorización química). En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero pro regla general con contenidos en sólido del 15 % al 75 % en peso, preferentemente del 40 % al 75 % en peso. El polímero así preparado se usa preferentemente en forma de su dispersión acuosa.

La distribución de tamaño de las partículas de dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En la distribución de tamaño de partícula monomodal, el tamaño de partícula promedio de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente inferior a 400 nm, en particular inferior a 200 nm. De manera especialmente preferente, el tamaño de partícula promedio se encuentra entre 140 y 200 nm. Por tamaño de partícula promedio se entiende en este caso el valor d_{50} de la distribución de tamaño de partícula, es decir el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula más pequeño que el valor d_{50} . La distribución de tamaño de partícula puede determinarse de manera conocida con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), página 1025 - 1039). En la distribución de tamaño de partícula bimodal o multimodal puede ascender el tamaño de partícula a hasta 1000 nm. El valor de pH de la dispersión polimérica se ajusta preferentemente hasta pH mayor de 4,5, en particular hasta un valor de pH entre 5 y 8.

Son también objeto de la invención composiciones acuosas que contienen al menos un polímero de acuerdo con la invención en agua en forma disuelta o dispersada. En una forma de realización, la composición contiene adicionalmente al menos un compuesto que con acción de la luz (preferentemente tras formación de película o tras revestimiento de un sustrato) puede reaccionar con los grupos fotorreactivos del polímero y así forma por ejemplo productos de injerto, de ramificación o de reticulación. De manera especialmente preferente, la composición contiene al menos un compuesto con al menos uno o al menos dos, preferentemente de manera exacta dos dobles enlaces pobres en electrones. A partir de un grupo alfa-aril-carbonilo fotoenolizable puede prepararse la forma enólica mediante fotoisomerización, que con un compuesto con doble enlace pobre en electrones puede formar en una reacción de Diels-Alder un producto de adición. El principio de la reacción es:



Los dobles enlaces pobres en electrones son por ejemplo dobles enlaces con al menos uno, preferentemente dos grupos aceptores de electrones, por ejemplo ácidos carboxílicos, amidas de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, lactonas, imidas, nitrilos etc.

- 5 Los compuestos adecuados con dobles enlaces pobres en electrones son por ejemplo compuestos con unidades estructurales que se derivan de ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, maleimidias, monoésteres o diésteres de ácido maleico, monoésteres o diésteres de ácido fumárico, ésteres acrílicos, acrilamidias, ésteres de ácido itacónico. La cantidad de compuestos con dobles enlaces pobres en electrones se selecciona de modo que exista como máximo una proporción equimolar de grupos fotoenólicos y dobles enlaces pobres en electrones, preferentemente se usa el agente reticulador más bien en exceso.

Preferentemente, el compuesto con doble enlace pobre en electrones es soluble en agua, es decir éste se encuentra en la composición acuosa (a 20 °C) en forma disuelta. La solubilidad en agua puede ascender por ejemplo a de 1 g/l a 10 g/l a 20 °C.

- 15 Los compuestos preferentes con dobles enlaces pobres en electrones son bismaleimidias, en particular bismaleimidias en las que dos grupos maleimida terminales están enlazados a través de un grupo espaciador, por ejemplo un grupo polialquilenglicol. El grupo polialquilenglicol es preferentemente un grupo polietilenglicol con al menos uno, por ejemplo de 1 a 20, preferentemente al menos dos unidades de etilenglicol.

- 20 La composición acuosa de acuerdo con la invención puede contener aún otros aditivos. Los aditivos se seleccionan por ejemplo de cargas, colorantes, coadyuvantes de nivelación, agentes espesantes, preferentemente agentes espesantes asociativos, agentes desespumantes, ablandadores, pigmentos, agentes humectantes, agentes protectores frente a UV y agentes de pegajosidad. Para una mejor humectación de superficies pueden contener las composiciones en particular coadyuvantes de humectación, por ejemplo etoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de alquilfenol, ésteres de ácido sulfosuccínico, etoxilatos de nonilfenol, polioxietileno/-propileno o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad de aditivos adicionales asciende en general a de 0,05 a 5 partes en peso, en particular de 0,1 a 3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polímero (sólido).

Son también objeto de la invención polímeros reticulados, por ejemplo en forma de películas poliméricas, capas o revestimientos, que pueden prepararse a partir de un polímero fotorreactivo de acuerdo con la invención mediante reticulación fotoinducida con un compuesto con al menos dos dobles enlaces pobres en electrones.

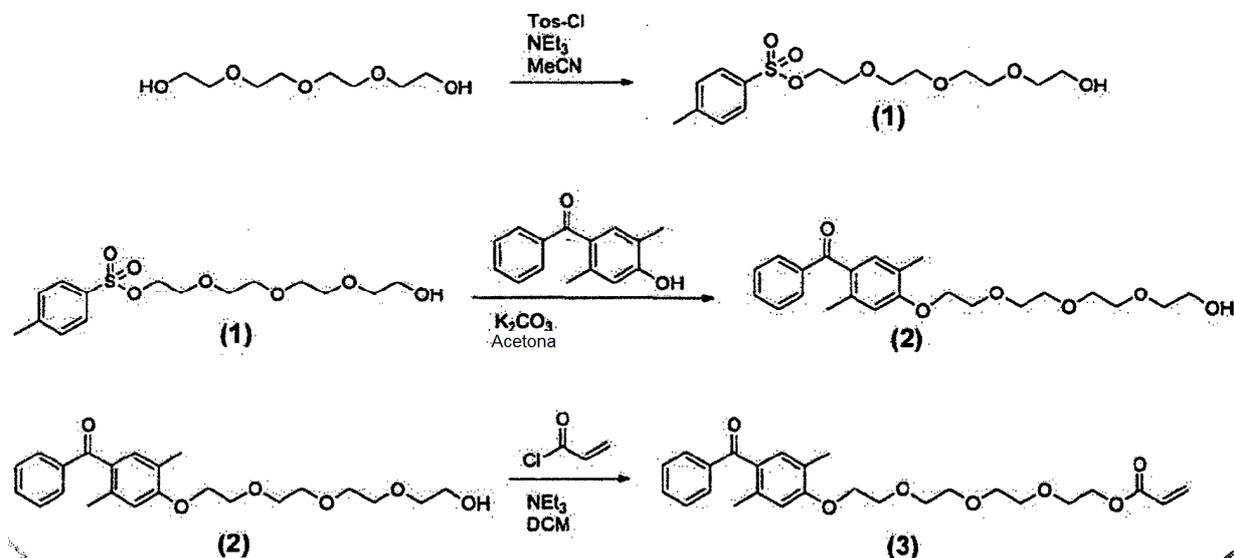
- 30 Es también objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de polímeros reticulados (por ejemplo en forma de películas poliméricas, capas o revestimientos), en el que se ponen a disposición al menos un polímero fotorreactivo de acuerdo con la invención así como al menos un compuesto con al menos dos dobles enlaces pobres en electrones y se reticulan fotoquímicamente. El polímero no reticulado se pone a disposición preferentemente en forma de una solución polimérica acuosa o en forma dispersada como dispersión polimérica. A partir de la solución polimérica o a partir de la dispersión polimérica se prepara una película o un revestimiento, se seca y se reticula. Preferentemente se prepara el polímero fotorreactivo mediante polimerización en emulsión.

- 40 Los objetos de la invención pueden usarse en el área de los productos formadores de película (adhesivos, revestimientos, pinturas y barnices). Las invenciones pueden aumentar la estabilidad de las películas mediante la aplicación de luz, no se requiere alta temperatura. Las invenciones tienen posibilidades de uso en polímeros en emulsión acuosos de distintas aplicaciones para la modificación de las superficies de partícula o de las películas formadas de las mismas. Los productos serían por ejemplo adhesivos, cuya fuerza de adhesión se refuerza mediante radiación con luz. Otro producto serían pinturas o barnices que tras la radiación con luz tienen una resistencia a la abrasión más alta y son insolubles en agua.

Ejemplos

Ejemplo 1: síntesis de monómero de fotoenol 1

Esquema de síntesis:



5

Síntesis de Tos-PEG-OH (1):

Se disuelve tetraetilenglicol (15 g, 77,2 mmol) en 220 ml de acetonitrilo. Se añade trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno gota a gota. A continuación se añade cloruro de p-toluensulfonilo (14,718 g, 77,2 mmol), disuelto en 75 ml de acetonitrilo, gota a gota a 0 °C. Tras agitar durante 12 h a temperatura ambiente se filtra y se separa el disolvente con presión reducida. La purificación mediante cromatografía ultrarrápida (gel de sílice, cloroformo + 10 % de metanol, $R_f = 0,68$) proporciona un aceite amarillo (rendimiento: 31 %).

10

RMN- ^1H (CDCl_3 , 250 MHz): δ/ppm : 2,37 (s, 3H, CH_3), 2,68 (s a, 1 H, OH), 3,50-3,65 (m, 14H, CH_2O), 4,09 (t, 2H, CH_2O), 7,29 (d, 2H, H_{ar}), 7,70 (d, 2H, H_{ar}).

Síntesis de PE-PEG-OH (2):

Se disuelve 4-hidroxi-2,5-dimetil-fenil-fenilmetanona (fotoenol 1, 16,956 g, 74,9 mmol) en 140 ml de acetona libre de agua bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se añade K_2CO_3 (10,352 g, 74,9 mmol). Una solución de (1) (15,358 g, 44,1 mmol) en 40 ml de acetona libre de agua se añade gota a gota a temperatura ambiente. La mezcla se calienta durante 39 h a 60 °C con reflujo. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se filtra y se separa el disolvente con presión reducida. La purificación mediante cromatografía ultrarrápida (gel de sílice, Et_2O + 10 % de metanol, $R_f = 0,53$) proporciona un aceite ligeramente amarillo (rendimiento: 61 %).

20

RMN- ^1H (CDCl_3 , 250 MHz): δ/ppm : 2,10 (s, 3H, CH_3), 2,29 (s, 3H, CH_3), 2,42 (s a, 1H, OH), 3,51-3,71 (m, 12H, CH_2O), 3,83 (t, 2H, CH_2O), 4,13 (t, 2H, CH_2O), 6,65 (s, 1H, H_{ar}), 7,08 (s, 1H, H_{ar}), 7,33-7,40 (m, 2H, H_{ar}), 7,45-7,51 (m, 1H, H_{ar}), 7,67-7,71 (m 2H, H_{ar}).

Síntesis de acrilato de PE-PEG (3):

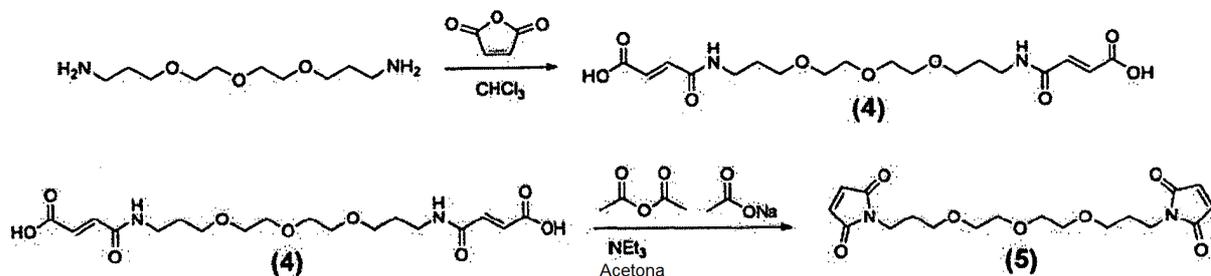
Se disuelve cloruro de acrilóilo (1 ml, 12,4 mmol) en 10 ml de diclorometano libre de agua bajo atmósfera de nitrógeno. Una solución de (2) (2 g, 4,97 mmol) y trietilamina (2,08 ml, 14,9 mmol) en 15 ml de diclorometano libre de agua se añade gota a gota a 0 °C. Tras la adición se deja calentar hasta temperatura ambiente y se agita durante 24 h. La solución se lava con agua (2 x 25 ml) y solución salina (2 x 25 ml) y se seca sobre MgSO_4 . El disolvente se separa con presión reducida. La purificación mediante cromatografía ultrarrápida (gel de sílice, Et_2O + 5 % de metanol, $R_f = 0,80$) proporciona un aceite ligeramente amarillo (rendimiento: 72 %).

30

RMN- ^1H (CDCl_3 , 250 MHz): δ/ppm : 2,10 (s, 3H, CH_3), 2,30 (s, 3H, CH_3), 3,61-3,72 (m, 10H, CH_2O), 3,84 (t, 2H, CH_2O), 4,13 (t, 2H, CH_2O), 4,25 (t, 2H, CH_2O), 5,76 (dd, 1 H, CH), 6,08 (dd, 1 H, CH), 6,36 (dd, 1 H, CH), 6,64 (s, 1 H, H_{ar}), 7,08 (s, 1 H, H_{ar}), 7,35-7,41 (m, 2H, H_{ar}), 7,46-7,52 (m, 1 H, H_{ar}), 7,67-7,71 (m 2H, H_{ar}).

Ejemplo 2: síntesis de agentes reticuladores de bismaleimida

Esquema de síntesis:



5 Síntesis de compuesto (4):

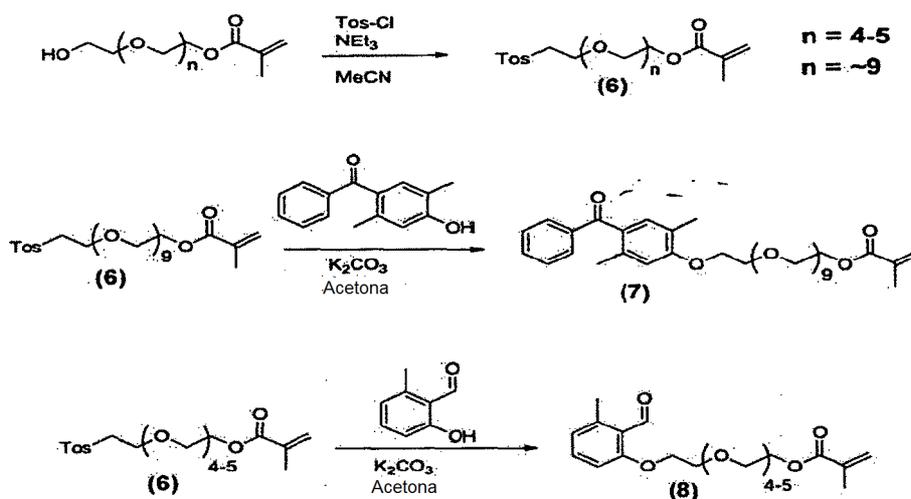
Se disuelve anhídrido maleico (8,902 g, 90,8 mmol) en 50 ml de cloroformo. Una solución de 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina (9,95 ml, 45,4 mmol) en 5 ml de cloroformo se añade gota a gota a 0 °C. Tras la adición se deja calentar hasta temperatura ambiente y se agita durante 12 h. La separación del disolvente con presión reducida da como resultado un aceite amarillo como producto bruto, que se usa posteriormente sin purificación adicional.

10 Síntesis de compuesto (5):

Se añaden trietilamina (2,988 g, 29,5 mmol), acetato de sodio (2,83 g, 34,5 mmol) y anhídrido acético (29,43 g, 288,3 mmol) a una solución de (4) (18,906 g, 45,4 mmol) en 80 ml de acetona. La mezcla se calienta con reflujo hasta 70 °C y tras 3 h se enfría lentamente. Tras la filtración se separa el disolvente con presión reducida con formación de un aceite marrón. Para la separación de ácido acético y anhídrido acético se añaden 50 ml de agua y se agita la mezcla durante 3 días a temperatura ambiente. La extracción posterior con diclorometano, el secado sobre MgSO₄ y la separación del disolvente con presión reducida da como resultado un aceite marrón como producto bruto. La purificación mediante cromatografía ultrarrápida (gel de sílice, Et₂O + 2 % de metanol, R_f = 0,44) proporciona un sólido blanquecino (rendimiento: 52 %).
RMN-¹H (D₂O, 250 MHz): δ/ppm: 1,96 (dd, 4H, CH₂), 3,61-3,76 (m, 16H, CH₂N y CH₂O), 6,95 (s, 4H, CH).

20 **Ejemplo 3: síntesis de monómero de fotoenol 2**

Esquema de síntesis:



Síntesis de compuesto (6):

Se describe la síntesis para n = 4-5; para n = 9 puede usarse el mismo procedimiento de preparación. Se añade trietilamina (4,28 ml, 30,7 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno a una solución de metacrilato de poli(etilenglicol) (M_n = 360, 11,05 g, 30,7 mmol) en 100 ml de acetonitrilo. Se disuelve cloruro de p-toluensulfonilo (5,852 g, 30,7 mmol) en 50 ml de acetonitrilo y se añade gota a gota a 0 °C. Tras la adición se deja calentar hasta temperatura ambiente y se

agita durante 12 h. La solución se filtra y tras adición de hidroquinona (0,3 g) se separa el disolvente con presión reducida a 25 °C. El producto bruto se usa posteriormente sin purificación adicional.

Síntesis de compuesto (7):

5 Se disuelve 4-hidroxi-2,5-dimetil-fenil-fenilmetanona (fotoenol 1, 0,7976 g, 3,53 mmol) en 15 ml de acetona libre de agua. Se añaden hidroquinona (0,1 g) y K_2CO_3 (0,69 g, 4,99 mmol). Tras añadir gota a gota una solución de (6) ($n = 9$, 2,0 g, 2,94 mmol) en 25 ml de acetona libre de agua a temperatura ambiente se calienta la mezcla durante 22 h a 60 °C con reflujo. El disolvente se separa con presión reducida con formación de un aceite marrón oscuro.

Síntesis de compuesto (8):

10 Se disuelve 2-hidroxi-6-metil-benzaldehído (fotoenol 2, 2,0 g, 14,7 mmol) en 40 ml de acetona libre de agua. Se añaden hidroquinona (0,1 g) y K_2CO_3 (3,385 g, 24,5 mmol). Tras añadir gota a gota una solución de (6) ($n = 4-5$, 6,273 g, 12,2 mmol) en 30 ml de acetona libre de agua a temperatura ambiente se calienta la mezcla durante 18 h a 60 °C con reflujo. El disolvente se separa con presión reducida con formación de un aceite marrón oscuro.

Ejemplo 4: copolimerización de monómero de fotoenol 2 con MMA y nBA

15 Mediante polimerización en emulsión se preparan nanopartículas poliméricas a partir de metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo. Tras una conversión del 85 % se inyecta un tercer monómero: monómero de fotoenol 2 (compuesto (8), véase anteriormente). La pureza determinada mediante RMN-¹H del monómero es de aproximadamente el 70 %.

20 En un matraz de 3 cuellos con refrigerador a reflujo y termómetro se proporciona una mezcla de metacrilato de metilo (3,93 g) y acrilato de n-butilo (5,27 g) a una solución acuosa de dodecilsulfato de sodio (0,3564 g en 18,15 ml). La emulsión se agita a 250 rpm y se libera del oxígeno mediante paso de nitrógeno en el intervalo de 30 minutos. En un matraz pequeño se libera del oxígeno una solución acuosa de persulfato de sodio (0,0501 g en 0,5 ml) mediante paso de nitrógeno en el intervalo de 30 minutos. La emulsión se calienta hasta 60 °C, a continuación se añade la solución de iniciador para el inicio de la polimerización. Tras 24 minutos se añade a la emulsión una mezcla de monómero de fotoenol 2 (0,5 g, compuesto (8), véase anteriormente), agua (2 ml) y persulfato de sodio (0,00371 g), por el que se ha hecho pasar nitrógeno durante 30 minutos. Tras 3 h se interrumpe la polimerización mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente y suspensión de oxígeno. La dispersión se filtra a través de un filtro de papel para la separación de trazas de polímero precipitado.

Ejemplo 5: homopolimerización de monómero de fotoenol 1

30 Se disuelve monómero de fotoenol 1 (0,7581 g, 1,66 mmol; compuesto (3), véase anteriormente) en 1 ml de 2-butanona. Tras adición de 1 ml de solución madre de azoisobutironitrilo en 2-butanona (0,0023 g, 0,00138 mmol, 5 mmol/l) se desgasifica la solución de reacción mediante 4 ciclos de *freeze-pump-thaw* (congelación-bombeo-descongelación) y a continuación se introduce en un baño de aceite de 70 °C. La solución de reacción se protege frente a la luz con una cubierta de lámina de aluminio. Tras 26,5 h se disuelve la solución de reacción en THF y se aísla el polímero mediante precipitación en dietiléter frío. La conversión determinada mediante RMN-¹H asciende al 97 %.

35 CPG-THF (calibración con PS): $M_n = 19000$ g/mol, $M_w = 39500$ g/mol, PDI = 2,07

CPG-THF (calibración con PMMA): $M_n = 18800$ g/mol, $M_w = 39900$ g/mol, PDI = 2,12

Ejemplo 6: ATRP de monómero de fotoenol 1

40 Se añaden 2-bromopropionato de metilo (0,006 ml, 0,00548 mmol, 1 eq) y PMDETA (0,0086 ml, 0,00411 mmol, 0,75 eq) a una solución de monómero de fotoenol 1 (0,50 g, 1,095 mmol, 20 eq; compuesto (3), véase anteriormente) en 0,595 ml de 2-butanona. La solución de reacción se desgasifica mediante 3 ciclos de *freeze-pump-thaw* (congelación-bombeo-descongelación). En el último ciclo se añade bromuro de cobre(I) (0,0039 g, 0,00274 mmol, 0,5 eq). A continuación se introduce el matraz de reacción en un baño de aceite de 70 °C y se protege frente a la luz con una cubierta de lámina de aluminio. Tras 12 h se interrumpe la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente y suspensión de oxígeno. La conversión determinada mediante RMN-¹H asciende al 36 %.

45 CPG-THF (calibración con PS): $M_n = 3400$ g/mol, $M_w = 3700$ g/mol, PDI = 1,08

CPG-THF (calibración con PMMA): $M_n = 3100$ g/mol, $M_w = 3300$ g/mol, PDI = 1,08

Ejemplo 7: revestimiento, formación de película

50 Se realizan revestimientos con dispersiones poliméricas de fotoenol, preparadas de manera análoga al ejemplo 4, sin embargo con el monómero de fotoenol 1 (ejemplo 1, compuesto (3)) como comonómero (40 % en peso de metacrilato de metilo, 55 % en peso de acrilato de n-butilo, 5 % en peso de monómero de fotoenol 1), en cajas Petri de poliestireno con un diámetro de aproximadamente 4 cm. Para ello se vierte una cantidad determinada de las dispersiones poliméricas en la caja Petri y protegida frente a la incidencia de luz se seca a temperatura ambiente al aire (al menos 1 día). Esto da como resultado una película transparente y homogénea. Espesor de capa de

55 aproximadamente 0,2 mm a 0,3 mm.

Ejemplo 8: reticulación

5 Para experimentos de reticulación se mezclan las dispersiones poliméricas antes del revestimiento con un agente reticulador que presenta dos grupos N-maleimida terminales (ejemplo 2). Para ello se funde en primer lugar el agente reticulador en un recipiente de vidrio pequeño mediante calentamiento con un flujo de aire caliente aproximadamente de 60 °C a 70 °C. A continuación se añade en este recipiente de vidrio una determinada cantidad de dispersión polimérica de fotoenol, de modo que el contenido en agente reticulador ascienda al 1 % o al 2 % en peso, con respecto a la cantidad de polímero del polímero en emulsión, y se agita durante aproximadamente 10 min. Después se vierte la dispersión polimérica en cajas Petri de poliestireno y a temperatura ambiente y protegida frente a la incidencia de luz se seca al aire (al menos 1 día). Esto da como resultado películas transparentes y homogéneas. Las películas secadas se irradian en un fotorreactor durante 5 ó 10 h mediante rotación de las cajas Petri fijadas verticalmente alrededor de una lámpara de UV. Tras la irradiación, las películas muestran una resistencia elevada. Espesor de capa de aproximadamente 0,2 mm a 0,3 mm.

Ejemplo 9: mediciones de módulo de almacenamiento

15 En películas preparadas de manera análoga a los ejemplos 7 y 8 de un espesor de aproximadamente 0,8 mm a 1,0 mm se midieron el módulo de almacenamiento G'.

Muestra 9A: que contiene el 2 % en peso de agente reticulador de maleimida (ejemplo 2); 10 h de irradiación

Muestra 9B: sin agente reticulador de maleimida; 10 h de irradiación

20 Las mediciones se realizan mediante análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA). Instrumento de medición: sistema reométrico modular con control de deformación Ares; geometría de placa paralela con diámetro de 8 mm.

Módulo de cizallamiento dinámico, frecuencia de medición 1 Hz, velocidad de calentamiento 2 °C/min, temperatura de medición de -20 °C a +200 °C.

Los resultados (valores promedio de 2-3 mediciones) están expuestos en la tabla 1.

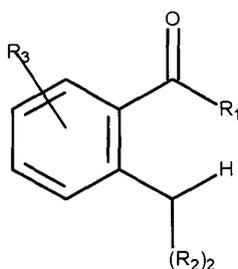
Tabla 1: módulo de almacenamiento G'

Muestra	G' [Pa] a 0 °C	G' [Pa] a 80 °C	G' [Pa] a 120 °C	G' [Pa] a 180 °C
9A	1,6 * 10 ⁸	2,3 * 10 ⁸	1,8 * 10 ⁸	1,7 * 10 ⁸
9B	1,2 * 10 ⁸	1,4 * 10 ⁸	1,1 * 10 ⁸	0,96 * 10 ⁸

25 La muestra 9A presenta en particular a temperaturas más altas un módulo de almacenamiento G' claramente mayor que la muestra 9B no reticulada. Esto puede interpretarse como clara indicación de una reticulación por medio del mecanismo fotoenólico.

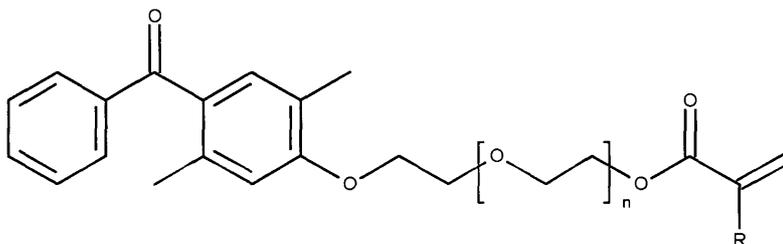
REIVINDICACIONES

1. Polímero fotorreactivo que puede prepararse mediante polimerización por radicales usando al menos un monómero fotorreactivo, presentando el monómero fotorreactivo
- 5 (i) al menos un doble enlace C-C que puede polimerizarse por radicales,
(ii) al menos un grupo hidrófilo, seleccionado de un grupo etilenglicol y grupos polietilenglicol con al menos 2 unidades de etilenglicol y
(iii) al menos un grupo fotorreactivo, siendo el grupo fotorreactivo un grupo carbonilo que puede fotoenlizarse.
2. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el doble enlace C-C que puede polimerizarse por radicales es parte de un grupo acrilato o metacrilato.
- 10 3. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el grupo hidrófilo es un grupo con 2 a 30, preferentemente de 3 a 30 grupos etilenglicol.
4. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el grupo fotorreactivo es un grupo alfa-aril-carbonilo que puede fotoenlizarse.
- 15 5. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el grupo fotorreactivo se deriva de una unidad estructural de fórmula

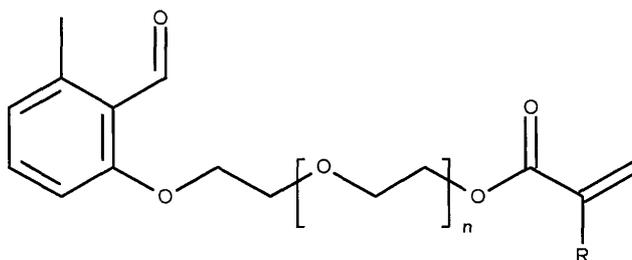


en la que R_1 representa hidrógeno o un resto orgánico, R_2 representa hidrógeno o un resto orgánico y R_3 representa sustituyentes del anillo aromático que son iguales o distintos uno de otro y pueden estar unidos entre sí a través de una o varias estructuras de anillo.

- 20 6. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero fotorreactivo se selecciona de compuestos con la estructura



en la que n significa un número de 0 a 29, preferentemente de 4 a 19 y R significa hidrógeno o metilo, o compuestos con la estructura



- 25 en la que n significa un número de 0 a 19, preferentemente de 1 a 9 y R significa hidrógeno o metilo.
7. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero es un homopolímero o **porque** el polímero es un copolímero, usándose el monómero fotorreactivo en al menos el 0,1 % en peso, preferentemente en del 0,2 % al 40 % en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros.

8. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero es un copolímero, en donde el monómero fotorreactivo está copolimerizado con al menos otro monómero seleccionado de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀, (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces, monómeros de ácido o mezclas de estos monómeros.
- 5 9. Polímero de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** los otros monómeros se usan en una cantidad del 60 % al 99,9 % y los monómeros fotorreactivos en una cantidad del 0,1 % al 40 % en peso.
- 10 10. Composición acuosa que contiene al menos un polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en agua en forma disuelta o dispersada.
11. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada porque** la composición contiene adicionalmente al menos un compuesto con al menos un doble enlace pobre en electrones.
- 15 12. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada porque** el compuesto presenta al menos dos dobles enlaces pobres en electrones.
13. Composición según una de las reivindicaciones 11 a 12, **caracterizada porque** el compuesto se selecciona de compuestos con unidades estructurales que se derivan de ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, maleimidias, monoésteres o diésteres de ácido maleico, monoésteres o diésteres de ácido fumárico, ésteres acrílicos, acrilamidas, ésteres de ácido itacónico.
- 20 14. Polímero reticulado que puede prepararse a partir de un polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 mediante reticulación fotoinducida con un compuesto con al menos dos dobles enlaces pobres en electrones.
15. Procedimiento para la preparación de polímeros reticulados, en el que se proporcionan al menos un polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 así como al menos un compuesto con al menos dos dobles enlaces pobres en electrones y se reticula fotoquímicamente.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el polímero se prepara mediante polimerización en emulsión.
17. Uso de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para adhesivos, revestimientos, pinturas, barnices, tintas, agentes espesantes, resinas de agentes de pegajosidad, coloides protectores y agentes dispersantes.