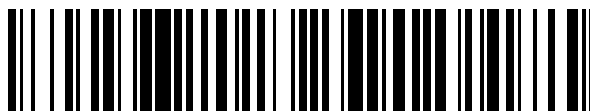


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 301**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 265/06** (2006.01)

**C08F 290/04** (2006.01)

**C09D 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2012 E 12762591 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2760897**

54 Título: **Copolímeros de vinilo suspensores de baja viscosidad**

30 Prioridad:

**28.09.2011 GB 201116663**

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

**25.02.2016**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)**

**Weena 455**

**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**JARVIS, ADAM PETER;**

**LIMER, ADAM JOHN;**

**COURTOIS, JEAN-PHILIPPE ANDRE ROGER y**

**VETHAMUTHU, MARTIN SWANSON**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 561 301 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Copolímeros de vinilo suspensores de baja viscosidad

**Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

- 5 La invención se refiere a copolímeros de vinilo de viscosidad relativamente baja, especialmente polímeros de emulsión modificados de forma hidrófoba que se pueden hinchar con álcalis o son solubles en álcalis; eficaces como principios activos suspensores en formulaciones líquidas.

**Técnica relacionada**

- 10 Los modificadores de la reología se utilizan como espesantes y/o estructurantes en una variedad de productos industriales y de consumo. Afectan al rendimiento, estética, aplicación y suspensión del producto, y al suministro de principios químicos activos. Los modificadores de la reología se clasifican generalmente en categorías dependiendo del mecanismo por el que actúan.

- 15 Los espesantes hidrodinámicos trabajan usando los grupos ácidos de su estructura que, cuando se neutralizan, forman cargas aniónicas. Estas se repelen entre sí, haciendo que las cadenas de polímero se expandan y se enreden. Los efectos de espesamiento y suspensión de los polímeros neutralizados se deben al aumento en el empaquetado físico de las moléculas. Estos materiales también se conocen como "rellenadores de espacio" o "excluidores de volumen". Tanto la viscosidad como el límite elástico aumentan con la concentración. Las emulsiones que se hinchan en álcalis (ASE, por sus siglas en inglés) y los carbómeros se incluyen en esta categoría.

- 20 Los espesantes asociativos funcionan mediante un mecanismo doble. Utilizan el procedimiento de espesamiento anteriormente mencionado. En segundo lugar, utilizan la asociación de los grupos hidrófobos de la estructura principal del polímero con otras especies hidrófobas. Estas últimas pueden ser otros grupos poliméricos hidrófobos, aceites, partículas y similares. La asociación crea regiones hidrófobas distribuidas por la totalidad de la red de la cadena de polímero. Esto también convierte a los polímeros en eficaces como agentes solubilizantes. Las emulsiones que se hinchan en álcalis modificadas de forma hidrófoba (HASE, por sus siglas en inglés) están comprendidas en esta categoría.

- 25 Los polímeros HASE/ASE se producen mediante polimerización en emulsión de aceite en agua. La mayoría consiste en una estructura principal poco reticulada de acrilato de etilo y ácido metacrílico.

- 30 El documento EP 1 197 537 describe resinas dispersantes de pigmentos con excelentes propiedades de humectación y estabilidad de la dispersión incluso a concentraciones de pigmento elevadas, y pueden proporcionar dispersiones acuosas de pigmento de baja viscosidad y excelente capacidad de desarrollo de color cuando los polímeros se obtienen mediante la copolimerización de una mezcla monomérica que comprende:

- 35 un macromonomero (A) formado mediante (co)polimerización, en presencia de un complejo metálico que es un agente catalítico de transferencia de cadena o un agente de transferencia de cadena de tipo adición-escisión y, si es necesario, un iniciador radicalario de la polimerización, un componente monomérico que comprende al menos un monómero polimerizable seleccionado entre ésteres de ácido metacrílico y estireno, y si es necesario, ácido metacrílico; un monómero insaturado polimerizable que contiene al menos un tipo de grupo iónico funcional seleccionado entre grupos amino, sal de amonio cuaternario y grupos ácido sulfónico; un monómero insaturado no iónico que tiene una cadena de polioxialquileno; y otro monómero etilénicamente insaturado; en presencia de un iniciador radicalario de la polimerización.

- 40 La patente de Estados Unidos 4.529.773 (Witiak y col.) notifica polímeros de emulsión solubles en álcalis activados mediante neutralización a un pH superior a 6,5, y posteriormente acidificado en presencia de un tensioactivo. Se describen como espesantes útiles en composiciones acidificadas. Los polímeros se forman mejor a partir de un sistema monomérico tricomponente de ácido metacrílico o acrílico, éster de ácido metacrílico o acrílico de un alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> o monoéter de hidrocarbilo de polietilenglicol, y un acrilato o metacrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 45 La patente de Estados Unidos 7.649.047 B2 y la patente de Estados Unidos 7.288.616., asignadas ambas a Tamareselvy y col., describen polímeros asociativos que se hinchan en álcalis y solubles en álcalis para múltiples fines. Se forman mediante la polimerización de una mezcla de monómeros de al menos un monómero de vinilo ácido, al menos un monómero de vinilo no iónico, un primer monómero asociativo que tiene un primer grupo final hidrófobo, un segundo monómero asociativo que tiene un segundo grupo final hidrófobo, y un agente reticulante o de transferencia de cadena. Estas patentes describen la química de tipo HASE. Un producto comercial basado en esta química es el Lubrizol Corp. suministrado por Aqua SF-1®.

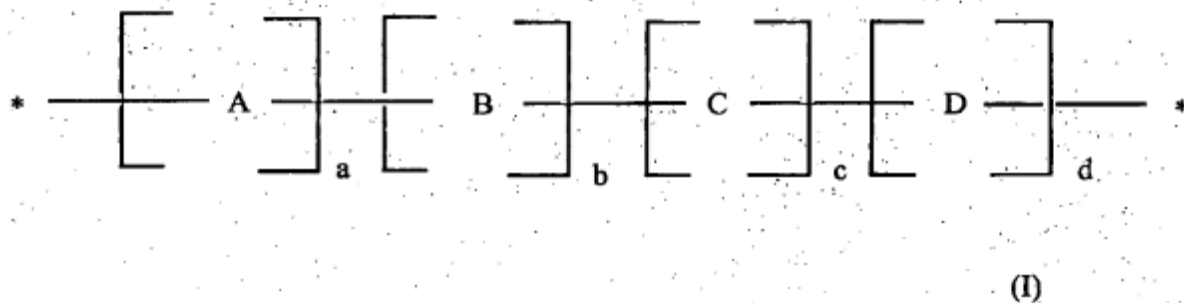
- 50 El documento WO 2010/026097 A1 (Graham y col.) describe modificadores de la reología para su uso en composiciones para el cuidado doméstico y personal. Estos modificadores se forman a partir de cuatro monómeros. Incluyen un monómero de vinilo aminosustituido, un monómero de vinilo no iónico hidrófobo (tal como un éster de

alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> de ácido acrílico o metacrílico), un monómero de tipo asociativo (con una unidad de polioxilalqueno que tiene los extremos protegidos por un grupo hidrófobo), y otro monómero de vinilo de tipo asociativo adicional.

- 5 La mayoría de modificadores de la reología consiguen efectos de estructuración y suspensión mediante el espesamiento de la fórmula ligando. Muy pocos suspenden sin un espesamiento significativo. Muchas fórmulas deben suspenderse, pero también deben retener una viscosidad relativamente baja.

### Sumario de la invención

Se proporciona un modificador de la reología que es un polímero de fórmula (I)



- 10 en la que a, b, c y d representan el porcentaje en peso en que cada unidad monomérica repetida que está incluida en el copolímero;

- 15 **A** es un macromonomero preformado mediante transferencia de cadena catalítica que comprende, en un extremo, un grupo polimerizable reactivo durante la polimerización con al menos uno de los monómeros B, C y D, estando el grupo reactivo de un extremo del macromonomero unido a una cadena formada por un homopolímero o copolímero de acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, ácido metacrílico, ácido acrílico y combinaciones de los mismos, teniendo el macromonomero un peso molecular promedio en número comprendido entre 500 y aproximadamente 10.000; y

**B** es un ácido acrílico o metacrílico o una sal del mismo;

**C** es un monómero de vinilo poliácido seleccionado entre el grupo que consiste de ácido maleico, fumárico, itacónico, citracónico y combinaciones ácidas de los mismos, y anhídridos y sales de los mismos; y

- 20 **D** es un monómero de reticulación para introducir ramificaciones y controlar el peso molecular, comprendiendo el monómero de reticulación unidades polifuncionales que incluyen múltiples grupos de funcionalización reactivos seleccionados entre el grupo que consiste en vinilo, alílico, y mezclas funcionales de los mismos, estando los grupos **A**, **B**, **C** y **D** covalentemente unidos entre sí de una forma seleccionada entre un formato de copolímero aleatorio, en bloque o reticulado.

- 25 Las cantidades de "a" están comprendidas entre 0,5 y 25 % en peso; las cantidades de "b" están comprendidas entre 70 y 98 % en peso; las cantidades de "c" están comprendidas entre 0,1 y 15 % en peso; y las cantidades de "d" están comprendidas entre 0 y 5 % en peso del copolímero total.

### Descripción detallada de la invención

- 30 Los inventores han descubierto que los polímeros construidos a partir de un macromonomero preformado disponible a partir de una polimerización catalítica mediante transferencia de cadena, un monómero de vinilo poliácido, un monómero de ácido acrílico o metacrílico, y opcionalmente un monómero de reticulación proporcionan excelentes propiedades de suspensión manteniendo al mismo tiempo una viscosidad relativamente baja.

#### Macromonomero A

- 35 Los macromonomeros A son sustancias poliméricas preformadas antes de las reacciones con el resto de los monómeros B, C y D que forman los copolímeros de la presente invención. Los macromonomeros tienen en uno de los extremos de su cadena un grupo polimerizable que puede reaccionar con uno o más de los monómeros de B, C, y D para quedar incorporados al copolímero. El grupo final reactivo puede ser un metacrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, ácido metacrílico, ácido acrílico y combinaciones de los mismos. Los grupos finales ilustrativos, pero no limitantes, son metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de estearilo y mezclas de los mismos. Estos monómeros se pueden transformar en macromonomeros, el más preferido de los cuales son poli(metacrilato de metilo)/poli(ácido metacrílico), poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de butilo), poli(metacrilato de etilhexilo) y combinaciones de los mismos.
- 40

En cada uno de estos macromonómeros, uno de los monómeros constituyentes en un extremo de la cadena seguirá estando disponible para reactividad del vinilo adicional con el resto de constituyentes monoméricos de los copolímeros. La Tabla siguiente proporciona una serie de macromonómeros sintetizados para la presente invención.

Macromonómero	Estructura	Peso molecular (Mn)/g mol <sup>-1</sup>
PMMA:PMAA (59:41)		1.100
PMMA	R = H y Me 	1.400
PBMA		370 700
PEHMA		1.000 1.500

- 5 Los macromonómeros pueden tener ventajosamente un peso molecular promedio en número Mn (determinado mediante cromatografía de exclusión por tamaño) comprendido entre 500 y aproximadamente 10.000, preferentemente de 700 a aproximadamente 8.000, y óptimamente de 1.000 a aproximadamente 3.000.

Las cantidades del macromonómero en el copolímero están comprendidas entre 0,5 y 25 %, preferentemente de 1 a 15 %, más preferente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 %, y óptimamente de aproximadamente 1 a 10 aproximadamente 8 % en peso con respecto al peso total del copolímero.

Los macromonómeros se preparan mediante el procedimiento de transferencia catalítica de cadena (TCC) usando catalizadores eficaces para conseguir la TCC. Los catalizadores preferidos, pero no limitantes, incluyen las porfirinas de cobalto y las cobaloximas (especialmente una tetrametilcobaloxima fluoruro de boro de C<sub>s</sub>=17.900, y una tetrafenil-cobaloxima fluoruro de boro. Se pueden producir fácilmente pesos moleculares tan bajos como los dímeros y trímeros con estos catalizadores, a diferencia de la mayoría de técnicas de polimerización.

En los copolímeros de la presente invención, los iones cobalto pueden permanecer residualmente presentes en cantidades de 1 a 100 ppm, más probablemente de 1 a 30 ppm, e incluso más probablemente de 3 a 10 ppm en peso. El cobalto residual en las unidades del macromonómero puede estar comprendido entre 1 y 100 ppb en peso.

#### Monómero B

- 20 Los monómeros B adecuados para su uso en el presente documento son ácido acrílico, ácido metacrílico, y combinaciones de los mismos.

En determinadas realizaciones, los grupos ácidos del monómero pueden estar ya neutralizados, formando sales. Los contraiones salinos típicos de los grupos ácidos son los cationes sodio, potasio, amonio y trietanolamonio.

- 25 Las cantidades de monómero B en los copolímeros pueden estar comprendidas entre 70 y 98 %, preferentemente de 75 a 95 %, más preferentemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 95 % en peso del copolímero total.

#### Monómero C

- El copolímero incluirá un monómero C que es un monómero de vinilo poliácido seleccionado entre ácido maleico, fumárico, itacónico, citracónico y combinaciones ácidas de los mismos, así como anhídridos y sales de los mismos. El más preferido es el ácido maleico, anhídrido maleico o las sales del ácido. Las sales incluyen las monosales y disales de ácido maleico. En una realización, el ácido maleico se puede generar a partir de anhídrido maleico como material de partida e hidrolizarlo al diácido en la polimerización en emulsión.

El monómero C varía de 0,1 a 15 %, preferentemente de 0,8 a 10 %, y más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 % en peso del copolímero total.

Monómero de reticulación

- Uno o más monómeros D de reticulación pueden estar opcionalmente presentes en el copolímero con fines de introducir ramificación y controlar el peso molecular. Estos monómeros pueden estar poliinsaturados. Ejemplos ilustrativos pero no limitantes son divinil benceno, divinil naftaleno, trivinil benceno, dialil pentaeritritol, dialil pentaeritritol, dialil sacarosa, octaalil sacarosa, trimetilol propano dialil éter, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de tetrametileno, tri(met)acrilato de trimetilol propano, di(met)acrilato de glicol polioxitilado, bisacrilamidas de alquileo, dimetacrilato de bisfenol A polietoxilado, trimetacrilato de trimetilol propano polietoxilado, y materiales similares. Son preferidos en la presente invención el diacrilato de bisfenol A glicol polietoxilado, triacrilato de trimetilol propano y dialil pentaeritritol.
- 5 Las cantidades de monómero de reticulación están comprendidas entre 0 y 5 %, preferentemente de 0,05 a 3 %, de forma más preferente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 %, de forma óptima de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1 % en peso del copolímero total.

Formulaciones con modificadores de la reología

- 15 Los copolímeros modificadores de la reología de la presente invención se pueden utilizar en una amplia gama de productos industriales y de consumo. Se pueden encontrar en industrias tales como adhesivos, lubricantes (de máquinas y vehículos a motor), fluidos para perforaciones de petróleo, agentes farmacéuticos, pinturas, tintas y formulaciones de higiene personal. De forma más ventajosa, los copolímeros son adecuados para composiciones de higiene personal tales como jabones corporales, champús, cremas y lociones, tintes para el cabello, pastas de dientes, labiales y otros cosméticos de color.
- 20 En las composiciones para higiene personal, además del modificador de la reología, suelen ser habituales uno o más tensioactivos. Los tensioactivos pueden ser aniónicos, no iónicos, catiónicos, de ion híbrido, y anfóteros, y mezclas de los mismos. Las cantidades de tensioactivos pueden estar comprendidas entre 0,5 y 30 % en peso de las composiciones.
- 25 Los tensioactivos no iónicos preferidos son aquellos con un alcohol graso C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> o ácido hidrófobo condensado con de 2 a 100 moles de óxido de etileno u óxido de propileno por mol del hidrófobo; alquil C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> fenoles condensados con de 2 a 20 moles de óxido de alquileo; ésteres de monoácido y diácido graso de etilenglicol; monoglicérido de ácido graso; sorbitán, monoácidos y diácidos grasos <sub>8</sub>-C<sub>20</sub>; y sorbitán polioxitilado, así como combinaciones de los mismos. Los alquilpoliglicósidos y las aminas grasas de sacáridos (por ejemplo, metil gluconamidas) y óxidos de trialkilamina son también tensioactivos no iónicos adecuados.
- 30 Los tensioactivos aniónicos preferidos incluyen jabón (sales de ácido graso C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>); alquil éter sulfatos y alquil éter sulfonatos, alquilsulfatos y alquilsulfonatos, alquilbenceno sulfonatos, alquilsulfosuccinatos y dialquilsulfosuccinatos, isetionatos de acilo, alquil éter fosfatos, sarcosinatos, lactilatos de acilo, sulfoacetatos y combinaciones de los mismos. El término "alquilo" o "acilo" abarca de 7 a 24 átomos de carbono. Normalmente, los tensioactivos aniónicos anteriormente mencionados son sales que tienen contraiones de sodio, potasio o amonio.
- 35 Los tensioactivos anfóteros útiles incluyen cocoamidopropil betaína, trialkil C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> betaínas, lauroanfoacetato de sodio, y laurodianfoacetato de sodio. Los tensioactivos catiónicos están representados por sales de alquil C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> trimetil amonio tales como el cloruro de cetiltrimetilamonio.
- 40 Las composiciones de formulación que contienen los copolímeros de la presente invención también pueden incluir un transportador. Las cantidades del transportador pueden estar comprendidas entre 1 y 95 %, preferentemente de 50 a 90 %, de forma óptima de 65 a aproximadamente 85 % en peso de la composición. Entre los transportadores útiles se encuentran agua, ésteres, hidrocarburos, ácidos grasos, alcoholes grasos, espesantes y combinaciones de los mismos. El transportador puede ser acuoso, anhidro o ser una emulsión. Preferentemente, las composiciones son acuosas, especialmente emulsiones de agua y aceite de la variedad W/O u O/W o triplete W/O/W.

**Ejemplo 1**45 Polimerización catalítica mediante transferencia de cadena típica

- Se disolvió azo-isobutironitrilo (0,70 g) (AIBN) en metacrilato de 2-etilhexilo (150 ml) y butanona (150 ml) en un matraz de dos bocas de fondo redondo provisto de condensador. La solución se purgó con nitrógeno durante 45 minutos antes de añadir cobaloxima fluoruro de boro (COBF) (10,3 mg). La solución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos más y la mezcla de reacción se calentó a 75 °C durante 24 horas. Se tomaron muestras periódicamente para determinar su conversión y análisis de peso molecular mediante análisis por RMN <sup>1</sup>H. Los macromonómeros resultantes se purificaron mediante eliminación del disolvente y del exceso de monómero al vacío. Se añadió butanona (150 ml) al aceite viscoso, y se volvió a eliminar al vacío. Este ciclo se repitió tres veces para reducir el contenido en monómero residual.
- 50

Polimerización mediante precipitación típica

5 Se prepararon disoluciones madre de ácido acrílico (250 ml, 50 % en peso), anhídrido maleico (250 ml, 15 % en peso), macromonómero (250 ml, 5 % en peso), dialil pentaeritritol (250 ml, 1 % en peso), AIBN (250 ml, 0,25 % en peso) con acetato de etilo/ciclohexano (54/46 v/v%) en matraces Schott Duran de 200 ml. Cada matraz se purgó con nitrógeno durante 30 minutos antes de colocarse en una plataforma Chemspeed Swing. Cada matraz de reacción se purgó manualmente con argón antes de precintarse la plataforma Chemspeed Swing y se purgó con nitrógeno durante 30 minutos. A continuación se inicializó el robot para añadir alícuotas de cada solución madre a los matraces de reacción. Los matraces de reacción se calentaron a continuación en un bloque de calentamiento H&P a 83 °C durante 3 horas. Los precipitados resultantes de color blanco se secaron por decantación del disolvente y eliminación de todo el monómero residual y el disolvente al vacío hasta conseguir un polvo fino mediante un mezclador alimentario.

**Ejemplo 2**

15 Se prepararon un conjunto de copolímeros para evaluar su capacidad para suspender sólidos en un sistema acuoso. La polimerización se realizó en un disolvente de acetato de etilo/ciclohexano (54/46 v/v por ciento). La Tabla 1 siguiente relaciona los componentes del polímero; el disolvente y el iniciador de radicales libres (AIBN) se mantuvieron constantes, y no se han tabulado por simplicidad. Puesto que el carbonato de potasio es un material sólido, esta sustancia se ha tabulado, y el porcentaje en peso del material en la Tabla se ha registrado como porcentaje en peso fuera del disolvente/AIBN.

20 Los copolímeros (3,5 g) preparados como se ha indicado anteriormente recibieron el árido en agua (696,5 g) con mezclado con un agitador vertical. A continuación, el pH se ajustó a pH 7,0 usando una solución de hidróxido sódico 0,1 M. A continuación se añadió cloruro de sodio (0,15 g, 0,1 % en peso) a una alícuota (150 ml) de la solución de copolímero. Las viscosidades y las propiedades de la suspensión se evaluaron y se registraron bajo las fórmulas del copolímero en la Tabla I.

TABLA I

Componente copolímer.	Muestra (% en peso)									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Ácido acrílico	83,89	85,39	83,89	83,89	85,39	86,4	83,9	73,13	71,30	69,30
Anhídrido maleico	2,50	1,00	2,50	2,50	1,00	-	2,50	1,88	3,75	5,62
PMMA 1400 <sup>1</sup>	10,00	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-
PBMA 360 <sup>2</sup>	-	-	10,00	-	-	-	-	-	-	-
PEHMA 1000 <sup>3</sup>	-	-	-	10,00	10,00	-	-	-	-	-
PBMA 700 <sup>4</sup>	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-
Dialil pentaeritritol	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,66	0,66	0,66
Carbonato de potasio	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,10	2,10	2,10
Viscosidad (Pa.s)										
NaCl (0 %)	14000 *	31000 *	**	24500 *	52600 *	78600	19500	**	**	**
NaCl (0,1 %)	**	**	**	**	**	9100	**	**	**	**
Suspensión	MB	MB	M	MB	MB	M†	MB	M	M	M

25

# ES 2 561 301 T3

(continuación)

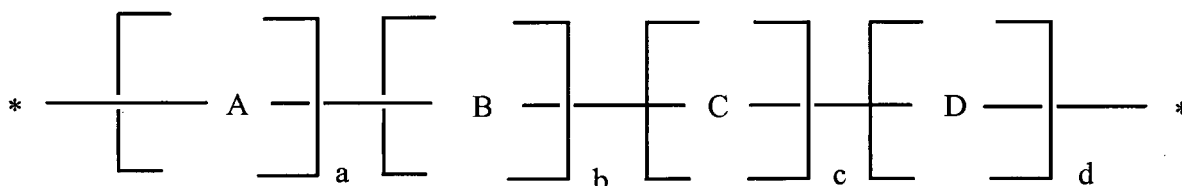
	Muestra (% en peso)
	<p>* Viscosímetro Brookfield husillo n.º 6, velocidad 10, a 23 °C</p> <p>** Las viscosidades inferiores a 10.000 Pa.s no se pudieron medir con precisión con el husillo 6 (los fluidos de copolímero eran demasiados fluidos (es decir, demasiado fluidos para medirse).</p> <p><sup>1</sup> Poli(metacrilato de metilo) 1400 Pm</p> <p><sup>2</sup> Poli(metacrilato de butilo) 360 Pm</p> <p><sup>3</sup> Poli(metacrilato de etilhexilo) 1000 Pm</p> <p><sup>4</sup> Poli(metacrilato de butilo) 700 Pm</p> <p>MB significa suspensión muy buena con NaCl al 0 y 0,1 % en peso</p> <p>M significa suspensión mala con NaCl al 0 y 0,1 % en peso</p> <p>M† significa suspensión buena con NaCl al 0 pero mala con NaCl al 0,1 en peso</p>

5 Las muestras de la invención A, B, D, E y G fueron muy buenas (MB) para conseguir la suspensión. La muestra C se demostró ineficaz (M) para proporcionar las propiedades de suspensión necesarias. La muestra F no incorporó anhídrido maleico (ácido o sal del mismo) lo que evidentemente dio como resultado una mala suspensión en presencia de cloruro de sodio al 0,1 %. El fallo de la Muestra de copolímero C se atribuye al bajo peso molecular (360 pm) del componente de macromonomérico poli(metacrilato de butilo) (PBMA 360). Aparentemente, los componentes macromonoméricos de mayor peso molecular tales como PMMA 1400, PBMA (700) y PEHMA 1000 fueron necesarios para conseguir las propiedades de suspensión adecuadas. Las muestras H, I y J no incorporaron ningún macromonomero. Los tres copolímeros mostraron una suspensión mala.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero modificador de la reología de fórmula (I)



(I)

5 en la que a, b, c, y d representan el porcentaje en peso en que cada unidad monomérica repetida o derivada está incluida en el copolímero, siendo estos porcentajes:

- a varía de 0,5 a 25 % en peso del copolímero;  
 b varía de 70 a 98 % en peso del copolímero;  
 c varía de 0,1 a 15 % en peso del copolímero; y  
 d varía de 0 a 5 % en peso del copolímero;

10 **A** es un macromonomero preformado mediante transferencia de cadena catalítica que comprende, en un extremo, un grupo polimerizable reactivo durante la polimerización con al menos uno de los monómeros B, C y D, estando el grupo reactivo de un extremo del macromonomero unido a una cadena formada por un homopolímero o copolímero de acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, ácido metacrílico, ácido acrílico y combinaciones de los mismos, teniendo el macromonomero un peso molecular promedio en número comprendido entre 500 y 10.000; y

15 **B** es un ácido acrílico o metacrílico o una sal del mismo;  
**C** es un monómero de vinilo poliácido seleccionado entre el grupo que consiste de ácido maleico, fumárico, itacónico, citracónico y combinaciones de los mismos, y anhídridos y sales de los mismos; y

20 **D** es un monómero de reticulación para introducir ramificaciones y controlar el peso molecular, comprendiendo el monómero de reticulación unidades polifuncionales que llevan múltiples grupos de funcionalización reactivos seleccionados entre el grupo que consiste en vinilo, alílico, y mezclas funcionales de los mismos, estando los grupos **A**, **B**, **C** y **D** covalentemente unidos entre sí en un formato de copolímero aleatorio, en bloque o reticulado.

25 2. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el macromonomero A tiene un peso molecular promedio en número comprendido entre 700 y 8.000.

3. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el macromonomero A se selecciona entre el grupo que consiste en poli(metacrilato de metilo)/ácido metacrílico, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de metilo), poli(metacrilato de butilo), poli(metacrilato de etilhexilo) y combinaciones de los mismos.

30 4. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el macromonomero A está preformado por polimerización mediante la incorporación de un agente de transferencia de cadena catalítico que es un catalizador de cobalto.

5. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el monómero B es un ácido acrílico o sales del mismo.

35 6. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el monómero C se selecciona entre el grupo que consiste en anhídrido maleico, ácido maleico, sal de ácido maleico, o una combinación de los mismos.

7. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 en el que todas las unidades de ácido están en forma de sal.

8. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 en el que

- a varía de 1 a 15 % en peso del copolímero;  
 b varía de 75 a 95 % en peso del copolímero;  
 c varía de 0,8 a 10 % en peso del copolímero; y  
 d varía de 0,01 a 3 % en peso del copolímero.

40 9. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además cobalto en una cantidad de 1 a 100 ppm en peso del copolímero.