

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 550**

51 Int. Cl.:

C08F 228/02 (2006.01)

C08F 2/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/EP2014/071321**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015 WO15062814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14780872 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 3063191**

54 Título: **Polímeros que contienen S-viniltioalcanoles**

30 Prioridad:

30.10.2013 EP 13190780

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

07.02.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FLEISCHHAKER, FRIEDERIKE y
SCHADE, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 653 550 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

Polímeros que contienen S-viniltioalcanoles

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de polímeros que contienen S-viniltioalcanol como monómero. Son objetivo de la invención además polímeros preparados de acuerdo con tales procedimientos y copolímeros especiales. Otro objetivo de la invención son los usos de tales polímeros y mezclas que contienen tales polímeros.

10 En las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos se encuentran otras formas de realización de la presente invención. Se entiende que las características del objetivo de acuerdo con la invención, mencionadas anteriormente y las que se aclararán aún a continuación son aplicables no solo en la combinación indicada concretamente en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el marco de la invención. Son preferidas o muy preferidas en particular también las formas de realización de la presente invención, en las cuales todas las características del objeto de acuerdo con la invención tienen los significados preferidos o muy preferidos.

15 Los monómeros reactivos con sustituyentes alcoxilato encuentran aplicaciones en los más diversos campos técnicos por ejemplo como agente para licuar hormigón o como componentes de barnices, colores y lacas. Un monómero reactivo conocido es el 4-hidroxibutylviniléter (HBVE). La homopolimerización por radicales de viniléteres conduce por regla general sólo a oligómeros. Debido a la elevada sensibilidad a la hidrólisis del viniléter, no se usa agua como solvente.

Los S-viniltioalcanoles son adecuados así mismo como monómeros reactivos con sustituyentes alcoxilato.

20 A partir de Vorob'eva et al., Vysokomolekulyarne Soedineniya Ser. vol, 46, 1239-1243 (2004) se conocen los copolímeros de S-vinil-2-tioetan-1-ol con N-vinilpirrolidona. Estos copolímeros son preparados en masa o en solvente. Como solvente se menciona también agua.

A partir de Vorob'eva et al., Vysokomolekulyarne Soedineniya Ser. vol, 46, 364-368 (2004) se conocen copolímeros de S-vinil-2-tioetan-1-ol con cloruro de N,N-dimetil-N,N-dialilamonio.

25 A partir del documento DE 2055893 A1 se conocen copolímeros de S-vinil-2-tioetan-1-ol con metil-metacrilato, acrilamida y acrilonitrilo, que son preparados en masa.

A partir del documento DE 2128681 A1 se conocen copolímeros de S-vinil-2-tioetan-1-ol con estireno y acrilatos, preparados en solventes orgánicos.

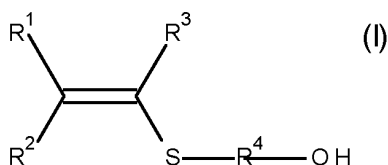
30 Además, a partir de Vorob'eva et al., Vysokomolekulyarne Soedineniya Ser. Vol. 45, 700-704 (2003) se conocen copolímeros con acrilamida, estireno y metil-metacrilatos, que son preparados en DMSO como solvente. Para los polímeros del estado de la técnica, ocurren problemas en la preparación. Por ejemplo, los viniléteres en la polimerización o copolimerización no muestran ninguna reactividad particularmente alta y conducen también a algunas reacciones secundarias. Algunos de los viniléteres, por ejemplo HBVE, son en particular sólo condicionalmente estables a la hidrólisis en medio ácido.

35 Fue objetivo de la presente invención preparar polímeros, que no exhibieran las desventajas mencionadas anteriormente. Un objetivo parcial de la invención fue desarrollar monómeros reactivos con sustituyentes alcoxilato para una reacción de polimerización eficiente. Como otro objetivo parcial de la presente invención, deberían prepararse tales compuestos que exhiben una elevada estabilidad a la hidrólisis tanto como monómero, como también copolimerizados en el polímero.

40 Estos y otros objetivos son logrados, como es evidente a partir del contenido de la divulgación de la presente invención, mediante las diferentes formas de realización de la invención, en particular mediante procedimientos para la preparación de polímeros que contienen S-viniltioalcanol como monómero, mediante polimerización por radicales, en el que la polimerización es ejecutada en solución acuosa teniendo como condición que para la preparación de los polímeros no se usa N-vinilpirrolidona como monómero, preferiblemente en una solución acuosa cuya mezcla de solvente contiene por lo menos 50 % en peso de agua, de modo particular preferiblemente por lo menos 80 % en peso de agua, en particular 100 % en peso de agua, referido en cada caso a la mezcla de solventes.

Los S-viniltioalcanoles son obtenibles comercialmente o pueden ser preparados por ejemplo partir de etino (acetileno) y tioalcoholes de acuerdo con el procedimiento de Reppe u otros procedimientos conocidos por los expertos.

50 En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se usan como S-viniltioalcanoles compuestos insaturados de la fórmula general (I)



en la que

R^1 , R^2 , R^3 son independientemente uno de otro, iguales o diferentes, H, CH_3 , preferiblemente H,

5 R^4 alquileo C_1 - C_{30} lineal o ramificado, preferiblemente alquileo C_2 - C_{10} , de modo particular preferiblemente alquileo C_2 - C_4 , en particular $-CH_2-CH_2-$.

En el marco de esta invención, las expresiones de la fórmula C_a-C_b definen compuestos con sustituyentes con un número determinado de átomos de carbono. El número de átomos de carbono puede ser elegido del intervalo total de a a b, incluyendo a y b, a es por lo menos 1 y b es siempre mayor a a. Otra especificación de los compuestos químicos o de los sustituyentes ocurre mediante expresiones de la forma $C_a-C_b.V$. V representa aquí una clase de compuesto químico o clase de sustituyente, por ejemplo compuestos alquilo o sustituyentes alquilo.

10

En detalle los conceptos colectivos indicados para los diferentes sustituyentes tienen el siguiente significado:

Alquileo C_1 - C_{30} : radical hidrocarburo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de carbono como por ejemplo alquileo C_1 - C_{10} o alquileo C_{11} - C_{20} , preferiblemente alquileo C_1 - C_{10} , en particular metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno.

15 De modo particular se prefiere el S-viniltioalcanol elegido de entre el grupo consistente en S-vinil-2-tioetano-1-ol, S-vinil-2-tiopropano-1-ol, S-vinil-1-tiopropano-2-ol, S-vinil-2-tiobutano-1-ol, S-vinil-1-tiobutano-2-ol, S-vinil-2-tiopentano-1-ol, S-vinil-1-tiopentano-2-ol, S-vinil-2-tiociclohexano-1-ol, S-vinil-2-tio- $(C_{12}-C_{22})$ -1-ol, S-vinil-1-tio- $(C_{12}-C_{22})$ -2-ol, S-vinil-1-tiopropano-2,3-diol, S-vinil-2-tiopropano-1,3-diol, 1-fenil-S-vinil-1-tio-etano-2-ol, 1-fenil-S-vinil-2-tioetano-1-ol. Preferiblemente, el S-viniltioalcanol es elegido de entre el grupo consistente en S-vinil-2-tioetano-1-ol, S-vinil-1-tiopropano-2-ol, S-vinil-1-tiopropano-2,3-diol, de modo particular preferiblemente el S-viniltioalcanol es S-vinil-2-tioetano-1-ol.

20

En otra forma preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, para la preparación del polímero se usa por lo menos otro monómero diferente de un S-viniltioalcanol, como ya se mencionó, con la condición de que para la preparación del polímero no se use como monómero N-vinilpirrolidona.

25 Preferiblemente como por lo menos otro monómero se usa un monómero soluble en agua con una insaturación etilénica, excepto vinilpirrolidona. De modo particular se elige el un monómero soluble en agua con una insaturación etilénica de entre el grupo consistente en monómeros solubles en agua con una insaturación etilénica con uno o más grupos ácidos, monómeros solubles en agua con una insaturación etilénica con uno o varios grupos éster, monómeros solubles en agua con una insaturación etilénica con uno o varios grupos amida, monómeros solubles en agua con una insaturación etilénica con uno o varios grupos anhídrido, monómeros solubles en agua con una insaturación etilénica con uno o varios grupos nitrógeno cuaternario, monómeros solubles en agua con una insaturación etilénica con uno o varios grupos heteroaromáticos. En particular se prefieren como monómeros solubles en agua con una insaturación etilénica ácido (met)acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido vinilfosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, vinilimidazol, tri(m)etilamonioetil-(met)acrilato con ion contrario cloruro, metilsulfato, tri(m)etilamonio-etil/propil-(met)acrilamida con ion contrario cloruro, metilsulfato, metil-, alquil-(PEG)x-, (x es un número entero de 200 a 10.000), hidroxietil-, hidroxipropil-, dimetilaminoetil-, ureido(met)acrilato, (met)acrilamida, dimetil(met)acrilamida, dimetilaminopropil(met)acrilamida, metacrilamido-etil-etilenurea o N-vinilformamida.

30

35

En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, como monómero con una insaturación etilénica se usa ácido acrílico. En particular, para la preparación de los polímeros, aparte de S-vinil-2-tioetan-1-ol y ácido acrílico, no se usan otros monómeros.

40

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, los polímeros preparados exhiben una temperatura de disolución crítica superior (*upper critical solution temperature*, UCST) en agua de 0 a 99 °C, preferiblemente de temperatura ambiente (21 °C) a 90 °C, en particular de 30 a 80 °C.

45 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que se permite preparar polímeros o copolímeros con una UCST que puede ser bien controlada, en particular una UCST en agua. En particular, esto es pertinente a copolímeros consistentes en ácido acrílico y S-vinil-2-tioetan-1-ol. Al respecto, la altura de UCST se ajusta mediante la fracción de ácido acrílico. Un polímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol/ácido acrílico (relación molar de 50/50)

exhibe una UCST en agua de aproximadamente 50°C, un polímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol/ácido acrílico (relación molar de 40/60) exhibe una UCST de aproximadamente 37°C y un polímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol/ácido acrílico (relación molar de 20/80) es completamente soluble en agua. Un homopolímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol no es soluble en agua, sino que por el contrario está presente sólo como suspensión en agua.

5 La cantidad de S-viniltioalcanol, que se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención puede variar en un amplio intervalo, dependiendo de la aplicación del polímero. Por regla general, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se usa de 1 a 99 % molar de S-viniltioalcanol, preferiblemente de 20 a 80 % molar, de modo particular preferiblemente de 30 a 70 % molar, referido a la cantidad total de monómeros.

10 De modo correspondiente, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se usa de 1 a 99 % molar de S-vinil-2-tioetan-1-ol, preferiblemente 20 a 80 % molar, de modo particular preferiblemente 30 a 70 % molar y de 99 a 1 % molar, preferiblemente 80 a 20 % molar, de modo particular preferiblemente 70 a 30 % molar de otros monómeros, referido a la cantidad total de monómeros. En particular se usa de 1 a 99 % molar de S-vinil-2-tioetan-1-ol, preferiblemente de 20 a 80 % molar, de modo particular preferiblemente de 30 a 70 % molar y de 99 a 1 % molar, preferiblemente de 80 a 20 % molar, de modo particular preferiblemente de 70 a 30 % molar ácido acrílico, referido a la cantidad total de monómeros.

Otro objetivo de la invención son polímeros preparados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, preferiblemente polímeros estables a la hidrólisis.

20 Otro objetivo de la invención son copolímeros, preferiblemente copolímeros estables a la hidrólisis, consistentes en S-vinil-2-tioetan-1-ol y uno o varios monómeros con insaturación etilénica, elegidos de entre el grupo consistente en ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido vinilfosfónico. Se prefieren copolímeros consistentes en S-vinil-2-tioetan-1-ol y ácido acrílico.

25 Otro objetivo de la invención son mezclas, preferiblemente composiciones acuosas que contienen los polímeros mencionados anteriormente, que fueron preparados según los procedimientos de acuerdo con la invención. Se prefieren composiciones acuosas que contienen por lo menos 50 % en peso de agua, de modo particular preferiblemente por lo menos 80 % en peso de agua, en particular 100 % en peso de agua, referida a la cantidad total de solvente. Estas mezclas o composiciones acuosas exhiben un pH de 2 a 10, de modo particular preferiblemente un pH de 4 a 8, en particular un pH de 5 a 7.

30 Otro objetivo de la invención es el uso de los polímeros mencionados anteriormente, que fueron preparados según los procedimientos de acuerdo con la invención, o de mezclas, preferiblemente composiciones acuosas que contienen tales polímeros, como agentes para licuar hormigón, humectantes en los cosméticos, como componentes adhesivos, en la polimerización en emulsión, para el tratamiento superficial de metales, en aplicaciones de recubrimiento, en lacas, en detergentes, en enjuagues, como materiales para encapsulamiento o material de envoltura.

35 La presente invención prepara S-viniltioalcanoles reactivos estables a la hidrólisis, que reaccionan de manera eficiente hasta dar polímeros y copolímeros estables a la hidrólisis. Los polímeros y copolímero son así mismo ampliamente estables contra bases y ácidos, respecto a una hidrólisis en el grupo hidroxialquilo. Al respecto, los S-viniltioalcanoles son adecuados por ejemplo como reemplazo estable a la hidrólisis de hidroxialquil(met)acrilatos.

Por ejemplo el hidroxietilacrilato está presente en forma hidrolizada a pH 13 en agua después de 60 min hasta aproximadamente 70%, S-vinil-2-tioetan-1-ol se hidroliza escasamente bajo estas condiciones básicas.

40 En particular, estos monómeros son estables para la polimerización por radicales en solución acuosa así como los polímeros que surgen, para el almacenamiento en solución acuosa. Del mismo modo los vinileteralcoholes análogos no son estables a la hidrólisis en la polimerización por radicales en agua - en presencia de ácidos surge acetaldehído y el correspondiente diol, sin embargo no polímero.

45 También los S-viniltioalcanoles son incluso estables a la hidrólisis en la copolimerización (incluso con ácidos, ácido acrílico o ácido itacónico) y almacenamiento de los copolímeros en solución acuosa.

La invención es aclarada en más detalle mediante los ejemplos, sin que los ejemplos limiten el objetivo de la invención.

Ejemplos:

Métodos de medición:

50 Valores K:

Los valores K fueron medidos de acuerdo con H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, vol. 13, páginas 58 a 64 y 71 a 74 (1932) en solución al 1 % en peso en agua o en metanol, a 25°C.

Medición de GPC:

5 Las mediciones de GPC fueron ejecutadas en N,N-dimetilacetamida (DMAC) con polimetilmetacrilato (PMMA) (distribución de peso molecular desde M = 800 a M = 1.820.000) como estándar. Columnas usadas:

Columnas		Material de separación	Límite de exclusión	Denominación
Diámetro	Longitud			
mm	cm		g/mol	
8	5	Copolímero de poliéster		Columna previa de GRAM
8	30	Copolímero de poliéster	100-10.000	GRAM 30A
8	30	Copolímero de poliéster	1.000 -1.000.000	GRAM 1000A
8	30	Copolímero de poliéster	1.000 -1.000.000	GRAM 1000A

Ejemplo 1: preparación de copolímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol /ácido acrílico (relación 50 mol/50 mol)

10 En un recipiente reactor, que estaba equipado con agitador, controles de temperatura, conducción de nitrógeno y varias posiciones para adición, se colocaron previamente 58,0 g de agua desionizada, 1,3 g de adición 1, 1,2 g de adición 2 y 1,1 g de adición 3.

Adición 1: 26g de S-vinil-2-tioetan-1-ol.

Adición 2: 18g de ácido acrílico y 6g de agua desionizada.

Adición 3: 1,32 g de iniciador azo (diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], Wako VA-044) y 20g de agua desionizada.

15 Se aplicó nitrógeno gaseoso a la carga por 15 minutos y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 70 °C. A continuación se añadieron gota a gota en un periodo de 3 horas el resto de adición 1 y de adición 2 así como en el período de 4 horas el resto de adición 3.

Después de ello se agitó por 2 horas a 70 °C. Se obtuvo una solución clara de polímero, amarillo claro, con un contenido de materia sólida de 29,8% y un valor K de 23,2 (1 % en metanol).

20 Mediante GPC se determinó Mn en 3.348 g/mol, Mw en 6.026 g/mol y PDI (Mw/Mn) en 1,8 (curva de calibración para PMMA).

No se pudieron detectar por espectroscopía ¹H-RMN, monómero residual ni productos de hidrólisis de S-vinil-2-tioetan-1-ol. Para la detección de potenciales productos de hidrólisis se ejecutaron adicionalmente ensayos de incremento por ¹H-RMN con 2-tioetan-1-ol así como etilenglicol.

25 La temperatura de disolución crítica (*upper critical solution temperature*, UCST) en agua de arriba del copolímero fue de aproximadamente 50°C.

Ejemplo 2: preparación de copolímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol /ácido acrílico (Relación 40 mol/60 mol)

30 En un recipiente reactor, que estaba equipado con agitador, controles de temperatura, conducción de nitrógeno y varias posiciones para adición, se colocaron previamente 63,8 g de agua desionizada, 1,5 g de adición 1, 2,5 g de adición 2 y 1,6 g de adición 3.

Adición 1: 29,2 g de S-vinil-2-tioetan-1-ol.

Adición 2: 30,3 g de ácido acrílico y 20,0g agua desionizada.

Adición 3: 1,8 g de Wako VA-044 y 30g agua desionizada.

Se aplicó nitrógeno gaseoso a la carga por 15 minutos y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 70 °C. A continuación se añadieron gota a gota en un periodo de 3 horas el resto de adición 1 y de adición 2 así como en el período de 4 horas el resto de adición 3.

- 5 Después de ello se agitó por 2 horas a 70 °C. Se obtuvo una solución clara de polímero, amarillo claro, con un contenido de materia seca de 27,6% y un valor K de 24,7 (1 % en metanol).

No se pudieron detectar por espectroscopía ¹H-RMN monómero residual ni productos de hidrólisis de S-vinil-2-tioetan-1-ol. Para la detección de potenciales productos de hidrólisis se ejecutaron adicionalmente ensayos de incremento por ¹H-RMN con 2-tioetan-1-ol así como etilenglicol.

- 10 La temperatura de disolución crítica (*upper critical solution temperature*, UCST) en agua de arriba del copolímero fue de aproximadamente 37°C.

Ejemplo 3: preparación de homopolímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol

- 15 En un recipiente reactor, que estaba equipado con agitador, controles de temperatura, conducción de nitrógeno y varias posiciones para adición, se colocaron previamente 29,8 g de agua desionizada, 30,0 g de etanol, 2,0 g de adición 1 y 1,1g de adición 2.

Adición 1: 41,7 g de S-vinil-2-tioetan-1-ol.

Adición 2: 1,25 g de Wako VA-044 y 20g agua desionizada.

Adición 3: 0,83 g Wako VA-044 y 13,33 g de agua.

- 20 Se aplicó nitrógeno gaseoso a la carga por 15 minutos y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 70 °C. A continuación se añadió gota a gota en un periodo de 3 horas el resto de adición 1 así como en el período de 4 horas el resto de adición 2. Después de ello se agitó por 2 horas a 70°C. A continuación se añadió gota a gota la adición 3 en un periodo de 45 min y se agitó por 2 horas a 70°C.

Se obtuvo una solución clara de polímero, amarillo claro, con un contenido de materia seca de 28,3% y un valor K de 23,3 (1 % en metanol).

- 25 El contenido residual de monómero fue aproximadamente 2 % molar referido a la cantidad total de monómero usado. Por GPC se determinó Mn en 6.718 g/Mol, Mw en 16.680 g/mol y el PDI en 2,5. (curva de calibración para PMMA).

Ejemplo 4: preparación de copolímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol /ácido acrílico (relación 10 mol/90 mol)

- 30 En un recipiente reactor, que estaba equipado con agitador, controles de temperatura, conducción de nitrógeno y varias posiciones para adición, se colocaron previamente 73,6 g de agua, 6,0 g de adición 1 y 2,25 g de adición 2.

Adición 1: 77,82 g de ácido acrílico, 12,50 g de S-vinil-2-tioetan-1-ol, 30,0 g de agua desionizada.

Adición 2: 5,42 g de iniciador azo (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), Wako V-50) y 40,0 g de agua desionizada.

- 35 Se aplicó nitrógeno gaseoso a la carga por 15 minutos y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 88 °C. A continuación se añadieron gota a gota en un periodo de 3 horas el resto de adición 1 así como en el período de 4 horas el resto de adición 2. Después de ello se agitó por 2 horas a 88°C.

Se obtuvo una solución clara de polímero, amarillo claro, con un contenido de materia seca de 40,6% y un valor K de 12,7 (1% en agua).

- 40 No se pudieron detectar por espectroscopía ¹H-RMN monómero residual ni productos de hidrólisis de S-vinil-2-tioetan-1-ol. Para la detección de potenciales productos de hidrólisis se ejecutaron adicionalmente ensayos de incremento por ¹H-RMN con 2-tioetan-1-ol así como etilenglicol.

Ejemplo 5: preparación de copolímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol /ácido acrílico (relación 20 mol/80 mol)

- 45 En un recipiente reactor, que estaba equipado con agitador, controles de temperatura, conducción de nitrógeno y varias posiciones para adición, se colocaron previamente 79,75 g de agua desionizada, 6,2 g de adición 1 y 2,3 g de adición 2.

Adición 1: 69,18g ácido acrílico, 25,0g S-vinil-2-tioetan-1-ol, 30,0 g de agua desionizada.

Adición 2: 5,65 g de Wako V-50 y 40,0 g de agua desionizada.

5 Se aplicó nitrógeno gaseoso a la carga por 15 minutos y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 88 °C. A continuación se añadieron gota a gota en un periodo de 3 horas el resto de adición 1 así como en el período de 4 horas el resto de adición 2. Después de ello se agitó por 2 horas a 88°C.

Se obtuvo una solución clara de polímero, amarillo claro, con un contenido de materia seca de 39,2% y un valor K de 10,5 (1 % en agua).

10 No se pudieron detectar monómero residual ni productos de hidrólisis de S-vinil-2-tioetan-1-ol por espectroscopía ¹H-RMN. Para la detección de potenciales productos de hidrólisis se ejecutaron adicionalmente ensayos de incremento por ¹H-RMN con 2-tioetan-1-ol así como etilenglicol.

Ejemplo 6: preparación de copolímero de S-vinil-2-tioetan-1-ol /ácido acrílico /ácido itacónico/ácido vinilfosfónico (relación 5 mol / 55 mol / 30 mol / 10 mol)

15 En un recipiente reactor, que estaba equipado con agitador, controles de temperatura, conducción de nitrógeno y varias posiciones para adición, se colocaron previamente 42,67 g de agua desionizada, 9,32 g de ácido vinilfosfónico (al 95%) y 32,0 g de ácido itacónico. Se aplicó nitrógeno gaseoso a la carga durante 15 minutos y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 98 °C. A continuación, en un periodo de 5 horas se añadieron gota a gota 32,5 g de ácido acrílico, 4,3 g de S-vinil-2-tioetan-1-ol y 30,0 g de agua desionizada así como en el período de 6 horas 3,1 g de Wako V-50 y 48,0 g de agua desionizada. Después de ello se agitó por 2 horas a 98°C.

20 Se obtuvo una solución clara de polímero, amarilla, con un contenido de materia seca de 39,9% y un valor K de 13,0 (1 % en agua). En el espectro ¹H y ³¹P-RMN pudo detectarse 2,9 % molar de ácido vinilfosfónico, referido a la cantidad total de ácido vinilfosfónico usado.

Ejemplo 7: ejemplos de aplicación

Se usaron los copolímeros de los Ejemplos 4 y 5, para recubrimiento de chapas de prueba de acero zincado en caliente (Gardobond OE HDG 3; 105 x 190 m).

25 Como tratamiento previo, se sumergieron las chapas de prueba en una solución de limpieza suavemente alcalina (Surtech 133, compañía Surtech) por 30 segundos, de inmediato se enjuagaron con agua totalmente desmineralizada y a continuación se secaron con nitrógeno. Las chapas limpias fueron sumergidas por 1 segundo en una solución acuosa de copolímero al 25 % en peso, se exprimieron con un sistema de rodillos y se secaron por 12 segundos a 160°C en la cabina de secado con circulación de aire. La temperatura de pico de metal (PMT) no superó aquí 50°C.

30 En las chapas de prueba así obtenidas se investigó la estabilidad a la corrosión en una prueba de niebla salina de acuerdo con DIN EN ISO 9227.

Polímero	Superficie corroída después de la prueba de niebla salina
----------	---

Sin recubrimiento	100 % (completamente corroída)
-------------------	--------------------------------

35 AS/ S-vinil-2-tioetan-1-ol 90/10	Aproximadamente 30 %
-------------------------------------	----------------------

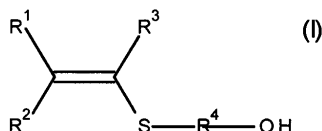
AS/ S-vinil-2-tioetan-1-ol 80/20	Aproximadamente 10 %
----------------------------------	----------------------

Los datos prueban el efecto de pasivación mediante los copolímeros de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polímeros que contienen como monómero S-viniltioalcohol, mediante polimerización por radicales, **caracterizado porque** la polimerización es ejecutada en solución acuosa, con la condición de que para la preparación de los polímeros no se use N-vinilpirrolidona como monómero y que se use por lo menos otro monómero diferente de un S-viniltioalcohol, siendo el otro monómero un monómero con una insaturación monoetilénica soluble en agua, excepto vinilpirrolidona.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como S-viniltioalcohol se usan compuestos insaturados de la fórmula general (I)



en la que

R^1 , R^2 , R^3 significan independientemente uno de otro, iguales o diferentes, H, CH_3 ,

R^4 significa alquileo C_1 - C_{30} lineal o ramificado.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el S-viniltioalcohol es elegido de entre el grupo consistente en S-vinil-2-tioetan-1-ol, S-vinil-2-tiopropán-1-ol, S-vinil-1-tiopropán-2-ol, S-vinil-2-tiobutan-1-ol, S-vinil-1-tiobutan-2-ol, S-vinil-2-tiopentán-1-ol, S-vinil-1-tiopentán-2-ol, S-vinil-2-tiociclohexano-1-ol, S-vinil-2-tio-(C_{12} - C_{22})-1-ol, S-vinil-1-tio-(C_{12} - C_{22})-2-ol, S-vinil-1-tiopropano-2,3-diol, S-vinil-2-tiopropano-1,3-diol, 1-fenil-S-vinil-1-tio-etan-2-ol, 1-fenil-S-vinil-2-tioetan-1-ol.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** por lo menos un monómero es elegido de entre el grupo consistente en monómero con una insaturación etilénica soluble en agua con uno o varios grupos ácido, monómero con una insaturación etilénica soluble en agua con uno o varios grupos éster, monómero con una insaturación etilénica soluble en agua con uno o varios grupos amida, monómero con una insaturación etilénica soluble en agua con uno o varios grupos anhídrido, monómero con una insaturación etilénica soluble en agua con uno o varios grupos nitrógeno cuaternario, monómero con una insaturación etilénica soluble en agua con uno o varios grupos heteroaromáticos.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** como por lo menos un monómero con una insaturación etilénica se usa ácido acrílico.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** aparte de S-vinil-2-tioetan-1-ol y ácido acrílico, no se usan otros monómeros.

7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los polímeros que surgen exhiben una temperatura crítica superior de disolución en agua de 0 a 99 °C.

8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se usa del 1 al 99 % molar de S-viniltioalcohol, referido a la cantidad total de monómeros.

9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado porque** se usa del 1 al 99 % molar de S-vinil-2-tioetan-1-ol y del 99 al 1 % molar de otros monómeros, referido a la cantidad total de monómeros.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizado porque** se usa de 1 a 99 % molar de S-vinil-2-tioetan-1-ol y de 99 a 1 % molar de ácido acrílico, referido a la cantidad total de monómeros.

11. Polímeros que contienen S-viniltioalcohol como monómero y por lo menos otro monómero diferente de un S-viniltioalcohol, en el que el otro monómero es un monómero con una insaturación etilénica soluble en agua, con excepción de vinilpirrolidona, producido según procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10.

12. Copolímero que consiste en S-vinil-2-tioetan-1-ol y uno o varios monómeros con insaturación etilénica, elegidos de entre el grupo consistente en ácido acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico y ácido vinilfosfónico.

13. Mezclas, preferiblemente composiciones acuosas, que contienen polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12.

14. Uso de los polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12 o de composiciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 13 como agentes para licuar hormigón, humectantes, en los cosméticos, como componente de adhesivos, en la polimerización por emulsión, para el tratamiento de superficies metálicas, en aplicaciones de recubrimiento, en barnices, en detergentes, en enjuagues, como material de encapsulamiento o material de envoltura.

5