

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 517**

51 Int. Cl.:

C08F 220/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2015 PCT/EP2015/064196**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15197662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2015 E 15731328 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3161028**

54 Título: **Copolímero que contiene monómeros de oxazolina y su uso como agente de reticulación**

30 Prioridad:

26.06.2014 EP 14174076

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

04.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZORN, MATTHIAS;
DIECKMANN, YVONNE;
PETERS-STEUER, IRIS y
MICHL, KATHRIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 715 517 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

Copolímero que contiene monómeros de oxazolina y su uso como agente de reticulación

La presente solicitud se refiere a nuevos copolímeros y a procedimientos para su preparación, donde los copolímeros contienen en calidad de elementos componentes:

- 5 un (met)acrilato de alquilo de C₁₋₂₀ y/o compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₂₀ (monómero a);
 un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrofílico que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M) (monómero b); y
 un monómero monoetilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo oxazolina (monómero c);
 10 y donde la fracción de los monómeros (b) y (c) en suma asciende a menos de 50% en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

La presente invención se refiere, además, al uso de los copolímeros según la invención como agentes de reticulación, principalmente como agentes de reticulación para polímeros que contienen ácido acrílico como, por ejemplo, látex de poli(ácido acrílico) que forman películas, resinas o polímeros en solución. La presente invención se refiere, además, a composiciones que se reticulan y que contienen los copolímeros según la invención.

- 15 Los látex de poli(ácido acrílico) que forman películas, por ejemplo, dispersiones de polímeros de la serie Acronal® (BASF SE, Ludwigshafen) pueden servir, por ejemplo, como aglutinantes o para el recubrimiento de superficies. Éstos pueden emplearse, por ejemplo, en el recubrimiento y preparación de productos de madera tales como placas de madera aglomerada, paneles de madera, productos de corcho, parqué o productos de papel como papel, cartón, cartulina, producto para empapelado o en la impregnación de madera.

- 20 Adicionando agentes de reticulación, es decir, compuestos polifuncionales que pueden reaccionar principalmente con los grupos carboxilo libres de los látex se obtienen sistemas reticulantes que se endurecen, por ejemplo, a altas temperaturas. Tales sistemas reticulantes se emplean frecuentemente en la fabricación de pegamentos, materiales sellantes, revoques de resina sintética, masas de estucado de papel, filtros de fibras, recubrimientos flexibles de techo y pinturas, así como en la solidificación de arena, como componente en la fabricación de auxiliares de textil o cuero y modificadores de resistencia al impacto o para la modificación de aglutinantes minerales y de plásticos.

- 25 Polímeros funcionalizados con oxazolina y su uso para la reticulación de poliácidos carboxílicos se encuentran descritos en el estado de la técnica. Los grupos oxazolina reaccionan con grupos carboxilo, grupos fosfato, grupos hidroxilo fenólicos o también con grupos aromáticos de tiol con apertura de anillo. Al reticular poliácidos carboxílicos, por ejemplo, de látex de poliácido acrílico, con un polímero funcionalizado con oxazolina se generan compuestos de éster estables, en cuyo caso la reacción de los grupos oxazolina con los grupos carboxilo puede efectuarse a menudo, incluso a temperatura ambiente. A temperaturas elevadas en el intervalo de aproximadamente 80 a 120 °C, por regla general, esta reacción transcurre rápidamente.

- 30 Los agentes de reticulación a base de polímeros funcionalizados con oxazolina, principalmente polímeros funcionalizados con 2-oxazolina, se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo, bajo la denominación EPOCROS® (Nippon Shokubai Co., Ltd, Japón). Fundamentalmente es posible distinguir dos tipos de polímeros reticulantes funcionalizados con oxazolina: a) polímeros hidrosolubles funcionalizados con oxazolina, los cuales se obtienen mediante polimerización en solución por radicales libres de los monómeros correspondientes, y b) dispersiones de polímeros (látex) funcionalizados con oxazolina que se obtienen mediante polimerización en emulsión de los monómeros correspondientes. Los polímeros hidrosolubles funcionalizados con oxazolina, conocidos, comprenden frecuentemente acrilatos, unidades etoxiladas de monómeros y unidades de monómeros de oxazolina.

- 35 La patente US 3,509,235 describe un polímero que se obtiene mediante polimerización por radicales libres de un derivado de 2-alquenil-oxazolina y opcionalmente otros monómeros insaturados. Además, se describe la reticulación de un polímero de poliácido acrílico usando este polímero de oxazolina, en cuyo caso la reacción se efectúa en cantidad aproximadamente estequiométrica. Principalmente se describen copolímeros de 2-isopropenil-oxazolina y acrilatos y sus mezclas curables con copolímeros de acrilato-ácido acrílico. Se describe el uso de los polímeros de oxazolina en lacas que curan térmicamente.

- 40 La patente US 5,300,602 describe un polímero hidrosoluble que contiene grupos de oxazolina y una cadena lateral de polietilenglicol. El polímero se obtiene mediante polimerización de una mezcla de monómeros que contiene un monómero de oxazolina, un acrilato y opcionalmente otro monómero, por ejemplo, un monómero hidrofílico como ácido acrílico. Principalmente, la fracción de monómeros hidrofílicos entre los cuales también se cuentan los monómeros de oxazolina, debe ascender en total a al menos 50% en peso.

La patente US 2,897,182 describe la preparación de diferentes compuestos de oxazolina y oxazina, etilénicamente insaturados, así como su homopolimerización y copolimerización. Como comonomeros se mencionan, entre otros, ácido acrílico, acrilatos, acrilamidas, acrilonitrilo y estireno.

5 El documento JP 2001/310014 describe una resina que absorbe agua la cual comprende un agente de reticulación que comprende grupos oxazolina y opcionalmente un monómero hidrosoluble, insaturado que contienen grupos ácidos. El documento describe el uso de la resina como absorbente en artículos de higiene y sanitarios.

El documento JP 2008/069249 describe resinas poliméricas acuosas para el recubrimiento de acero, por ejemplo, de componentes de automóvil. La resina polimérica acuosa representa principalmente un látex curable. El polímero comprende un monómero de oxazolina, un monómero que contiene grupos reactivos y un emulsionante reactivo.

10 El documento JP 2001/310914 describe un agente de reticulación que comprende grupos oxazolina el cual debe servir para la reticulación de resinas que absorben agua, principalmente de resinas a base de poliácido acrílico. Deben de obtenerse resinas que absorben agua con alta absorción de agua y una baja porción soluble. En el caso del agente reticulador se trata de copolímeros de acrilatos, ácido acrílico, metoxipolietilenglicol y un monómero de oxazolina.

15 El documento EP-A 2 680 343 describe una membrana porosa que contiene partículas no conductoras con una estructura de partículas definida, un copolímero de (met)acrilonitrilo/(met)acrilato en calidad de aglutinante y un polímero hidrosoluble que contiene grupos de ácido sulfónico.

20 Se ha mostrado de manera sorprendente que un copolímero reticulante que contiene (en calidad de unidad monomérica) grupos oxazolina presenta propiedades ventajosas; principalmente, un efecto reticulante mejorado y/o un efecto aglutinante, si presenta una fracción de monómeros hidrofílicos, hidrosolubles de menos de 50% en peso. Principalmente, el copolímero reticulante presenta propiedades ventajosas si contiene al menos 50% en peso de un (met)acrilato y, además, en calidad de monómeros hidrofílicos, hidrosolubles, contiene un monómero que comprende grupos de ácido sulfónico y un monómero que comprende grupos de oxazolina.

25 El resultado encontrado fue sorprendente, puesto que en el estado de la técnica se describen polímeros reticulantes hidrosolubles con una alta fracción de monómeros hidrofílicos, hidrosolubles, de al menos 50% en peso. Los copolímeros según la invención presentan una fracción comparativamente baja, por ejemplo, pero presentan propiedades aglutinantes mejoradas, por ejemplo, en la aglutinación de fibras de celulosa.

La presente invención se refiere a un copolímero A que comprende (en calidad de unidad monomérica):

30 a) al menos un monómero (a) seleccionado del grupo que comprende (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₂₀ y compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₂₀;

b) al menos un monómero etilénicamente insaturado (b), que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M);

c) al menos un monómero etilénicamente insaturado (c), que comprende al menos un grupo oxazolina;

d) y opcionalmente al menos otro monómero (d) y/o aditivo;

35 donde la fracción de los monómeros (b) y (c) en la suma asciende a menos de 50% en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A,

y el copolímero A es un polímero hidrosoluble donde hidrosoluble comprende una solubilidad en agua de al menos 100 g/l.

40 En una forma preferida de realización, en el copolímero A según la invención la fracción de los monómeros (b) y (c) en suma asciende a 2 a 49,9 % en peso, preferiblemente a 10 a 49,5 % en peso, de modo principalmente preferido 25 a 49% en peso, de modo particularmente preferido a 30 a 45 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

45 En una forma preferida de realización, la proporción en peso entre el monómero y el monómero (c) se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1, preferiblemente de 0,25 a 0,9; principalmente de 0,3 a 0,75, de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,3 a 0,5.

Normalmente, la fracción de los monómeros hidrosolubles en el copolímero A asciende a menos de 50 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

50 La expresión "hidrosoluble" en el contexto de la presente invención designa una solubilidad en agua de la sustancia correspondiente de al menos 100 g/l, preferiblemente de al menos 200 g/l y de modo particularmente preferido de al menos 300 g/l.

El experto en la materia conoce que la hidrosolubilidad de sustancias, principalmente de los monómeros (b) y (c) hidrosolubles descritos a continuación, depende del tipo de medio acuoso, principalmente del valor de pH y de la temperatura. La hidrosolubilidad en el sentido de la presente invención se refiere principalmente a temperatura ambiente (25 °C) y a la solubilidad máxima a alcanzarse en agua. La hidrosolubilidad de los monómeros en el contexto de la presente invención se refiere principalmente a la solubilidad en el medio acuoso de reacción, descrito más adelante para la polimerización por radicales libres en solución. El término "hidrosoluble" también comprende principalmente soluciones de los monómeros hidrosolubles, solubles en álcali; es decir que los monómeros en el intervalo ácido de pH se presentan en forma de dispersiones y se disuelven solamente en el intervalo alcalino del pH. El término "hidrosoluble" ha de entenderse principalmente en el sentido que se obtienen fases homogéneas, transparentes, acuosas.

Por "monómeros hidrosolubles" se entienden monómeros con la hidrosolubilidad antes mencionada; la expresión "monómeros hidrosolubles" en el contexto de la presente invención comprende principalmente los antes mencionados monómeros (b) y (c). Los monómeros hidrosolubles en el contexto de la invención, principalmente los monómeros (b) y (c), presentan principalmente una hidrosolubilidad de al menos 100 g/l, preferiblemente de al menos 200 g/l y de modo particularmente preferido de al menos 300 g/l.

En una forma particularmente preferida de realización, el copolímero A según la invención contiene exclusivamente los monómeros (b) y (c) como monómeros hidrosolubles en el sentido de la presente invención. El copolímero A según la invención contiene preferiblemente, de manera exclusiva, los monómeros (b) y (c) como monómeros hidrosolubles en el sentido de la presente invención, en cuyo caso la suma de los monómeros (b) y (c) asciende a menos de 50 % en peso, preferiblemente 2 a 49,9 % en peso, preferiblemente 10 a 49,5 % en peso, de modo principalmente preferido 25 a 49 % en peso, de modo particularmente preferido 30 a 45 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

Los dos monómeros (a) a (c) antes mencionados y opcionalmente (d) son monómeros polimerizables por radicales libres, es decir, monómeros que contienen al menos un grupo insaturado polimerizable, principalmente al menos un grupo etilénicamente insaturado.

Los monómeros (a) a (c) y opcionalmente (d) son preferiblemente monómeros monoetilénicamente insaturados.

Por un copolímero que comprende los monómeros, el experto en la materia entiende en el sentido de la presente invención que el copolímero correspondiente ha sido preparado a partir de los monómeros mencionados, principalmente mediante polimerización por radicales libres de los monómeros mencionados. Los copolímeros según la invención contienen, por lo tanto, las unidades monoméricas o se componen de estos, los cuales corresponden a los monómeros empleados. El experto en la materia sabe que el copolímero puede presentar, además, según el tipo de la preparación, grupos iniciales y/o finales (por ejemplo, grupos iniciadores de radicales) y/o residuos de los aditivos, por ejemplo, de tensioactivos y/o iniciadores de radicales libres.

En una forma preferida de realización, el copolímero A según la invención se compone de los mencionados monómeros (a), (b), (c) y opcionalmente (d); es decir, ha sido preparado mediante polimerización exclusivamente de los monómeros mencionados. En una forma preferida de realización, el copolímero A según la invención se compone de los mencionados monómeros (a), (b) y (c); es decir, ha sido preparado mediante polimerización exclusivamente de los monómeros mencionados.

La presente invención se refiere a un copolímero A hidrosoluble. La invención se refiere principalmente a un copolímero hidrosoluble, en cuyo caso el copolímero no es un látex. En el sentido la presente invención, las dispersiones de polímero que son el producto de una polimerización en emulsión se denominan látex.

Monómero (a)

El copolímero A según la invención comprende al menos un monómero (a) seleccionado del grupo que se compone de (met)acrilatos de alquilo de C_{1-20} , principalmente de (met)acrilatos de alquilo de C_{1-12} , de modo particularmente preferido de (met)acrilatos de alquilo de C_{1-8} , y compuestos aromáticos de vinilo de C_{8-20} , principalmente de compuestos aromáticos de vinilo de C_{8-10} .

En el sentido de la presente invención, el término "(met)acrilo" comprende los correspondientes acrilatos y/o metacrilatos o derivados de acrilato y/o metacrilato. Por ejemplo, el término "(met)acrilato de metilo" comprende acrilato de metilo y/o metacrilato de metilo. El término "(met)acrilamida" comprende, por ejemplo, acrilamida y/o metacrilamida.

Principalmente, el al menos un monómero (a) representa un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrófugo, que principalmente no es hidrosoluble; es decir que no presenta la hidrosolubilidad antes definida. El al menos un monómero (a) presenta principalmente una hidrosolubilidad inferior a 300 g/l, preferiblemente inferior a 200 g/l, de modo principalmente preferido inferior a 100 g/l, de modo particularmente preferido inferior a 25 g/l.

Normalmente, el al menos un monómero (a) puede seleccionarse del grupo que se compone de: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato

de sec-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de n-laurilo, (met)acrilato de bencilo, estireno, α -metilestireno y viniltolueno.

En una forma preferida de realización, el monómero (a) es uno o varios (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₂₀, preferiblemente uno o varios (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₁₂, de modo particularmente preferido uno o varios (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₈. De modo particularmente preferido, el monómero (a) es al menos un monómero seleccionado de acrilato de metilo (MA), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA), metacrilato de etilo (EMA), acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de 2-etilhexilo, preferiblemente seleccionados de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo. De modo particularmente preferido, el monómero (a) es acrilato de metilo y/o metacrilato de metilo. De modo particularmente preferido, el monómero (a) es acrilato de n-butilo y/o metacrilato de n-butilo. De modo particularmente preferido el monómero (a) es una mezcla de acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo.

El al menos un monómero (a) está contenido preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 50 a 98 % en peso, preferiblemente 50,5 a 85 % en peso, de modo principalmente preferido 55 a 72 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

De modo preferido, el copolímero A según la invención comprende como monómero (a) 50 a 98 % en peso, preferiblemente 50,5 a 85 % en peso, de modo principalmente preferido 55 a 72 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A, de al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₈, que se compone preferiblemente de acrilato de metilo (MA), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA), metacrilato de etilo (EMA), acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo, de modo particularmente preferido que se compone de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo.

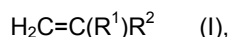
Monómero (b)

El copolímero A según la invención comprende al menos un monómero (b) etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M). El monómero (b) es principalmente un monómero (b) hidrofílico, monoetilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M). M puede representar principalmente hidrógeno, amonio o un metal; preferiblemente un metal. De modo particularmente preferido, el monómero (b) comprende exactamente un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M).

Normalmente, el grupo de ácido sulfónico es un grupo -SO₃M en el cual M representa hidrógeno, amonio o un metal, preferiblemente amonio o un metal. M representa principalmente un metal alcalino y/o alcalinotérreo, preferiblemente un metal seleccionado de sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg) y calcio (Ca). De modo particularmente preferido, el al menos un grupo de ácido sulfónico es un grupo -SO₃Na y/o -SO₃K, de modo particularmente preferido es -SO₃Na.

El experto en la materia sabe que los grupos de ácido sulfónico de los monómeros (b) pueden estar presentes total o parcialmente desprotonizados dependiendo del medio circundante. De modo principalmente preferido, el monómero (b) se presenta en forma desprotonizada durante la preparación del copolímero A y/o en el procedimiento descrito más adelante para la reticulación de un polímero P; de modo particularmente preferido, se presenta de manera completamente desprotonizada. Normalmente, el monómero (b) se emplea en la preparación del copolímero A en forma desprotonizada, es decir en forma de una sal de metal, principalmente de una sal de sodio y/o de potasio. Usando el monómero (b) en la forma desprotonizada o completamente desprotonizada debe asegurarse principalmente que no tenga lugar una reacción de los grupos de ácido sulfónico con los grupos de oxazolona del monómero (c).

Los monómeros (b) hidrofílicos son preferiblemente monómeros de la fórmula general (I)

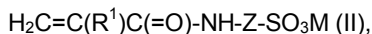


en la cual R¹ representa H o metilo y R² representa un residuo que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico, principalmente un grupo -SO₃M, en el cual M es un metal seleccionado de sodio, potasio, magnesio y calcio. El al menos un grupo de ácido sulfónico puede estar enlazado directamente al grupo etilénico o, no obstante, estar unido por medio de uno o varios grupos conectores con el grupo etilénico. R² representa principalmente -Y-SO₃M, en el cual -Y- es un grupo conector seleccionado de un enlace, alquileo de C₁-C₁₀, fenileno, alquil fenileno de C₁₋₁₀, -C(=O)-O-(alquileo de C₁₋₁₂)-; -C(=O)-NH-(alquileo de C₁₋₁₂)-; -O-(CH₂-CH(R^a)-O)_m-; -C(=O)-O-(CH₂-CH(R^a)-O)_m-; donde R^a es H o metilo y m es 1 a 200, preferiblemente 10 a 100.

El grupo alquileo de C₁₋₁₂ es principalmente un residuo de hidrocarburo conector, bivalente, lineal o ramificado, que comprende 1 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente es un grupo -(CH₂)_n- donde n es igual a 1 a 12; -CH(CH₃)-CH₂-; -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-; -C(CH₃)₂-CH₂-; -C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-; -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- o -C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-.

De modo principalmente preferido, -Y- es -C(=O)-NH-(alquileo de C₁₋₁₂), principalmente -C(=O)-NH-(CH₂)_n-, donde n = 1 a 12, o -C(=O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂-.

El monómero (b) es preferiblemente un compuesto de la fórmula (II):



5 en la cual los residuos e índices tienen los siguientes significados:

R¹ es H o metilo;

Z es un grupo conector divalente seleccionado de un enlace, alquileo de C₁₋₁₀, fenileno y alquil fenileno de C₁₋₁₀; preferiblemente de alquileo de C_{1-C10};

10 y M es uno o varios metales, seleccionados principalmente de sales de metal alcalino y/o alcalinotérreo, preferiblemente seleccionados de sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg) y calcio (Ca).

Z es preferiblemente un grupo -(CH₂)_n- donde n es igual a 1 a 12; -CH(CH₃)-CH₂-; -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-; -C(CH₃)₂-CH₂-; -C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-; -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- o -C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-.

15 El monómero (b) es preferiblemente al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil-butanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico, ácido vinilofosfónico, ácido alilofosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilofosfónicos y ácidos (met)acriloiloxialquilofosfónicos.

20 De modo particularmente preferido, el monómero (b) es al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil-butanosulfónico y ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico.

25 Los ácidos mencionados (monómero (b)) también incluyen siempre las sales correspondientes, principalmente sales de amonio, de metal alcalino y/o alcalinotérreo. Los monómeros (b) antes mencionados son preferiblemente las sales de amonio y/o de metal correspondientes, preferiblemente las sales correspondientes de metal alcalino y/o alcalinotérreo, de modo particularmente preferido las sales de sodio y/o de potasio.

De modo principalmente preferido, el monómero (b) es ácido 2-acrilamido-2-propan-sulfónico (AMPS) y sus sales, principalmente la sal sódica del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS-Na) o mezclas monoméricas que se componen de al menos 50 % en peso de AMPS o de sus sales y al menos otro monómero (b).

30 El al menos un monómero (b) se encuentra contenido en el copolímero A preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 1 a 45 % en peso, preferiblemente de 5 a 29,5 % en peso, de modo principalmente preferido 8 a 15 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros.

Monómero (c)

35 El copolímero A según la invención comprende al menos un monómero (c) etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo oxazolina. El monómero (c) es principalmente un monómero (c) hidrofílico, monoetilénicamente insaturado, que comprende al menos un grupo oxazolina, principalmente al menos un grupo 2-oxazolina (en lo sucesivo también llamado monómeros de oxazolina). El monómero (c) comprende preferiblemente, de manera exacta, un grupo oxazolina; principalmente, de manera exacta, un grupo 2-oxazolina.

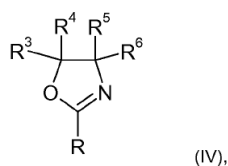
40 Un monómero de oxazolina es un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo oxazolina. En el sentido de la presente invención, un grupo oxazolina designa un compuesto heterocíclico que comprende un anillo de cinco miembros que comprende exactamente un átomo de oxígeno y exactamente un átomo de nitrógeno.

El grupo oxazolina es principalmente un grupo 2-oxazolina que puede describirse por medio del siguiente elemento estructural.



(III),

45 El monómero (c) es preferiblemente un compuesto según la fórmula (IV):



en la cual los residuos tienen los siguientes significados:

R es un residuo alqueno de C_{2-20} , que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado;

5 R^3 , R^4 , R^5 , R^6 se seleccionan, de manera independiente entre sí, de H, halógeno, alquilo de C_{1-20} , alqueno de C_{2-20} , arilo de C_{6-20} , arilalquilo de C_{7-32} , hidroxialquilo de C_{1-20} , aminoalquilo de C_{1-20} y haloalquilo de C_{1-20} ; preferiblemente se seleccionan de H, halógeno y alquilo de C_{1-20} .

Un grupo etilénicamente insaturado designa un enlace doble C=C terminal.

10 Alquilo designa un residuo univalente que se compone de un grupo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, preferiblemente de una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado que comprende principalmente 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 18 átomos de carbono, de modo particularmente preferido 1 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, el residuo de alquilo puede ser metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo.

15 Alqueno designa un residuo univalente que se compone de una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprende principalmente 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 18 átomos de carbono, de modo particularmente preferido 2 a 12 átomos de carbono, que comprende uno o varios enlaces dobles C-C, en cuyo caso los enlaces dobles C-C pueden presentarse dentro de la cadena de hidrocarburo o en el extremo de la cadena de hidrocarburo (enlace doble C=C terminal). A manera de ejemplo, un residuo alqueno puede ser un residuo alilo.

Arilo designa un grupo de hidrocarburo aromático, sustituido o no sustituido, que comprende principalmente 6 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, el residuo arilo puede ser un grupo fenilo.

20 Arilalquilo designa un residuo univalente derivado de un residuo alquilo lineal o ramificado que comprende principalmente 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 18 átomos de carbono, de modo particularmente preferido 2 a 12 átomos de carbono, mediante el intercambio de uno o varios átomos de hidrógeno por un grupo arilo, en cuyo caso el grupo arilo es un grupo de hidrocarburo aromático, sustituido o no sustituido, que comprende principalmente 6 a 14 átomos de carbono. El grupo de hidrocarburo aromático puede ser, por ejemplo, fenilo; el residuo arilalquilo puede ser, por ejemplo, un residuo bencilo.

25 Halógeno designa un sustituyente seleccionado de flúor, cloro, bromo o yodo; preferiblemente, cloro.

30 Haloalquilo designa un residuo univalente es derivado de un residuo alquilo lineal o ramificado que comprende principalmente 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 18 átomos de carbono, de modo particularmente preferido 2 a 12 átomos de carbono, mediante el intercambio de uno o varios átomos de hidrógeno por un átomo de halógeno (-F, -Cl, -Br, -I, principalmente Cl). Lo correspondiente es válido para los residuos de hidroxialquilo y aminoalquilo.

35 R es preferiblemente un residuo alqueno de C_{1-10} , preferiblemente un residuo alqueno de C_{1-6} , que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado. En una forma preferida de realización, el residuo R que comprende exactamente un grupo etilénicamente insaturado. El residuo R se selecciona principalmente de vinilo, alilo, isopropenilo (2-propen-2-ilo), 2-propen-1-ilo, 3-buten-1-ilo, o 4-buten-1-ilo. De modo particularmente preferido, R es vinilo o isopropenilo, de modo particularmente preferido isopropenilo.

Los residuos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan preferiblemente, de manera independiente unos de otros, de H, halógeno, alquilo de C_{1-10} , arilo de C_{6-12} , arilalquilo de C_{7-13} , alcoxi de C_{1-10} , hidroxialquilo de C_{1-10} , aminoalquilo de C_{1-10} y haloalquilo de C_{1-10} ; principalmente se selecciona de H y alquilo de C_{1-6} , de modo particularmente preferido de H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo, principalmente se selecciona de H, metilo y etilo.

40 En una forma preferida de realización, al menos dos de los residuos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son H. En una forma preferida de realización, los residuos R^3 y R^4 son H. En una forma preferida de realización todos los residuos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son H. En una forma preferida de realización, al menos dos de los residuos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son H.

45 En una forma preferida de realización, los residuos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente unos de otros, de H, metilo y etilo y al menos dos de los residuos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son H, los residuos R^3 y R^4 son preferiblemente H.

De modo particularmente preferido, el monómero (c) es al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por 2-vinil-2-oxazolona, 2-vinil-4-metil-2-oxazolona, 2-vinil-5-metil-2-oxazolona, 2-vinil-4-etil-2-oxazolona, 2-vinil-4,4-dimetil-2-oxazolona, 2-vinil-5,5-dimetil-2-oxazolona, 2-vinil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolona, 2-isopropenil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-etil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5-

etil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolona, 2- Isopropenil-5,5-dimetil-2-oxazolona y 2-isopropenil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolona. Particularmente se prefiere el uso de 2-vinil-2-oxazolona e/o 2-isopropenil-2-oxazolona, de modo principalmente preferido de 2-isopropenil-2-oxazolona (iPOx).

5 El al menos un monómero (c) se encuentra contenido en el copolímero A preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 1 a 45 % en peso, preferiblemente de 10 a 39,5 % en peso, de modo principalmente preferido de 20 a 35 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros.

Monómero opcional (d)

10 El copolímero A según la invención puede contener opcionalmente al menos otro monómero (d) y/o aditivos. Por ejemplo, el copolímero A puede contener, además de los monómeros (a), (b) y (c) antes descritos, opcionalmente otros monómeros (d) seleccionados, por ejemplo, de nitrilos insaturados, por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo; amidas in saturadas, por ejemplo, (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida, N-bencil(met)acrilamida; ésteres y éteres de vinilo, por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, éter de metil-vinilo, éter de etil-vinilo, éter de hidroxivinilo-etilo, éter de hidroxivinilo-propilo, éter de hidroxivinilo-butilo y derivados de N-vinilo, por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama. El monómero opcional puede seleccionarse principalmente de (met)acrilamida, N-vinilformamida y N-vinilpirrolidona.

20 También es posible que en el copolímero A se encuentren contenidos otros monómeros (d) como derivados hidrofílicos, no iónicos, de (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₂₀, los cuales pueden ser principalmente monómeros hidrosolubles en el sentido de la presente invención. Como otros monómeros pueden emplearse derivados de (met)acrilato de alquilo de C₁₋₂₀ seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de metoxietilenglicol, (met)acrilato de etilenglicol, (met)acrilato de metoxidietilenglicol, (met)acrilato de glicidilo y acrilato de 2-aminoetilo.

25 También es posible que en calidad de otros monómeros se encuentren contenidos monómeros que comprenden grupos hidrofílicos ácidos, en cuyo caso, en el sentido de la presente invención, estos pueden ser principalmente monómeros hidrosolubles. En este caso se trata principalmente de grupos ácidos que se presentan desprotonizados o de preferencia completamente desprotonizados. Como otros monómeros pueden emplearse principalmente (d) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico y/o ácido fumárico en forma de sus sales de metal alcalino y/o alcalinotérreo.

30 Normalmente, el al menos un monómero (d) se encuentra contenido en el copolímero A en una cantidad en el intervalo de 0 a 10 % en peso, preferiblemente de 0 a 5 % en peso, de modo principalmente preferido de 0 a 1 % en peso, de modo principalmente preferido de 0,1 a 1 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros.

35 Los otros monómeros (d) opcionales mencionados pueden ser monómeros hidrosolubles en el sentido de la presente invención. Según la invención, el copolímero A contiene entonces en la suma que comprende monómero (b), monómero (c) y opcionalmente otros monómeros hidrosolubles, menos de 50% en peso de monómeros hidrosolubles, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

40 En una forma particularmente preferida de realización, el copolímero A según la invención contiene exclusivamente los monómeros (b) y (c) en calidad de monómeros hidrosolubles en el sentido de la presente invención, en cuyo caso la suma de los monómeros (b) y (c) asciende a menos de 50 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

45 En una forma preferida de realización, el copolímero A según la invención no contiene monómeros que contengan un grupo carboxilo (-COOH) en forma protonizada o desprotonizada. En una forma preferida de realización, el copolímero A según la invención no contiene monómeros que contengan un grupo ácido, por ejemplo, -COOH, -SO₃H, -PO₃H₂. En una forma preferida de realización, el copolímero A según la invención no contiene monómeros que contengan un grupo carboxilo (-COOH) en forma protonizada. Normalmente, durante la polimerización del copolímero A la presencia de grupos ácidos en forma protonizada conduce a una reacción no deseada (reacción secundaria) con los grupos oxazolona y a una reticulación del copolímero A.

50 A manera de ejemplo, el copolímero A puede contener, en calidad de otro aditivo, opcionalmente uno o varios compuestos, por ejemplo, tensioactivos e iniciadores de radicales libres, los cuales se emplean en la polimerización por radicales libres (preparación del copolímero A) normalmente en calidad de auxiliares. Normalmente, el copolímero A puede contener aditivos opcionales en una cantidad de 0 a 1 % en peso, preferiblemente de 0 a 0,1 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 0,1 % en peso.

En una forma preferida de realización, la invención se refiere a un copolímero A que comprende

55 50 a 98 % en peso, preferiblemente 50,5 a 85 % en peso, de modo principalmente preferido 55 a 72 % en peso, del al menos un monómero (a);

1 a 45 % en peso, preferiblemente 5 a 29,5 % en peso, de modo principalmente preferido 8 a 15 % en peso, del al menos un monómero (b);

1 a 45 % en peso, preferiblemente 10 a 39,5 % en peso, de modo principalmente preferido 20 a 35 % en peso, del al menos un monómero (c);

- 5 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 5 % en peso, de modo principalmente preferido 0 a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1 % en peso, del al menos otro monómero (d) y/o aditivo;

10 en cuyo caso la fracción de los monómeros (b) y (c) en la suma es de menos de 50 % en peso, preferiblemente 2 a 49,9 % en peso, preferiblemente 10 a 49,5 % en peso, de modo principalmente preferido 25 a 49 % en peso, de modo particularmente preferido 30 a 45 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

Las indicaciones en % en peso, que concierne a los monómeros del copolímero A según la invención, están referidos, en tanto no se indique algo diferente, a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero A.

En una forma particularmente preferida de realización, la invención se refiere a un copolímero A que comprende:

- 15 50 a 98 % en peso, preferiblemente 50,5 a 85 % en peso, de modo principalmente preferido 55 a 72 % en peso, del al menos un monómero (a), en cuyo caso el monómero (a) es al menos un (met)acrilato de alquilo de C₁₋₁₂, preferiblemente es al menos un (met)acrilato de alquilo de C₁₋₆ que se selecciona de acrilato de metilo (MA), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA), metacrilato de etilo (EMA), acrilato de n-butilo (n-BA) y metacrilato de n-butilo (n-BMA);

- 20 1 a 45 % en peso, preferiblemente 5 a 29,5 % en peso, de modo principalmente preferido 8 a 15 % en peso, del al menos un monómero (b), en cuyo caso el monómero (b) es un monómero (b) monoetilénicamente insaturado que comprende exactamente un grupo de ácido sulfónico (-SO₃H), el monómero (b) es preferiblemente ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o una sal de metal alcalino y/o alcalinotérreo del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, preferiblemente sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS-Na);

- 25 1 a 45 % en peso, preferiblemente 10 a 39,5 % en peso, de modo principalmente preferido 20 a 35 % en peso, del al menos un monómero (c), en cuyo caso el monómero (c) es al menos un monómero seleccionado de 2-vinil-2-oxazolona, 2-vinil-4-metil-2-oxazolona, 2-vinil-5-metil-2-oxazolona, 2-vinil-4-etil-2-oxazolona, 2-vinil-4,4-dimetil-2-oxazolona, 2-vinil-5,5-dimetil-2-oxazolona, 2-vinil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolona, 2-isopropenil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-etil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5-etil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5,5-dimetil-2-oxazolona y 2-isopropenil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolona; preferiblemente, el monómero (c) es 2-isopropenil-2-oxazolona (iPOx);

- 30 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 5 % en peso, de modo principalmente preferido 0 a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1 % en peso, del al menos otro monómero (d) y/o aditivo,

35 donde la fracción de los monómeros (b) y (c) en la suma es de menos de 50 % en peso, preferiblemente de 2 a 49,9 % en peso, preferiblemente de 10 a 49,5 % en peso, de modo principalmente preferido 25 a 49 % en peso, de modo particularmente preferido 30 a 45 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

En una forma particularmente preferida de realización, la invención se refiere a un copolímero A que comprende:

50,5 a 85 % en peso, de modo principalmente preferido 55 a 72 % en peso, de al menos un (met)acrilato de alquilo de C₁₋₁₂ seleccionado de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo, en calidad de monómero (a);

- 40 5 a 15 % en peso, preferiblemente 8 a 13 % en peso, de sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS-Na) en calidad de monómero (b);

10 a 34,5 % en peso, preferiblemente 20 a 32 % en peso, de isopropeniloxazolona (iPOx) en calidad de monómero (c);

0 a 1 % en peso, de al menos otro monómero (d) y/o aditivo,

- 45 en cuyo caso la fracción de los monómeros (b) y (c) en el copolímero A en la suma es de menos de 50 % en peso, preferiblemente 2 a 49,9 % en peso, preferiblemente 10 a 49,5 % en peso, de modo principalmente preferido 25 a 49 % en peso, de modo particularmente preferido 30 a 45 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros.

- 50 La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación del copolímero A antes descrito, en el cual se polimerizan

a) al menos un monómero (a) se selecciona del grupo compuesto por (met)acrilato de alquilo de C₁₋₂₀ y compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₂₀;

b) al menos un monómero (b) etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M);

- 5 c) al menos un monómero (c) etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo oxazolina;
d) y opcionalmente otro monómero.

El procedimiento comprende de preferencia exclusivamente el empleo de los monómeros (a), (b) y (c); es decir que no se polimerizan otros monómeros (d) opcionales.

- 10 En una forma preferida de realización, se polimeriza una mezcla de monómeros que contiene al menos un monómero (a), al menos un monómero (b), al menos un monómero (c) y opcionalmente uno o varios otros monómeros (d). La mezcla de monómeros es preferiblemente una solución de los antes mencionados monómeros (a), (b), (c) y opcionalmente (d) en agua, un disolvente orgánico polar o mezclas de los mismos. Más adelante se describen disolventes polares adecuados.

- 15 En una forma preferida de realización, se polimerizan por radicales libres los monómeros (a), (b), (c) y opcionalmente (d). Los copolímeros A según la invención pueden prepararse según procedimientos conocidos de la polimerización por radicales libres, por ejemplo, mediante polimerización en sustancia, solución, en gel, en emulsión, en dispersión o en suspensión.

La polimerización por radicales libres (preparación del copolímero A) se efectúa normalmente a temperaturas en el intervalo de 0 a 170 °C, preferiblemente 20 a 150 °C, de modo particularmente preferido 50 a 100 °C.

- 20 En una forma preferida de realización, se polimerizan por radicales libres los monómeros (a), (b), (c) y opcionalmente (d), en cuyo caso la polimerización por radicales libres se realiza como polimerización en solución, de modo principalmente preferido como polimerización en solución en una mezcla de agua y un disolvente orgánico polar. Preferiblemente, se polimerizan en una polimerización en solución por radicales libres los monómeros (a), (b), (c) y opcionalmente (d), en cuyo caso se polimeriza una mezcla de monómeros que contiene un disolvente, los monómeros (a), (b), (c) y opcionalmente (d), opcionalmente uno o varios iniciadores (iniciadores de radicales libres) y opcionalmente otros aditivos.

- 25 Como disolventes, la mezcla de monómeros contiene preferiblemente una mezcla de agua y un disolvente orgánico polar. El disolvente orgánico polar es normalmente uno o varios disolventes orgánicos adecuados, miscibles con agua. La fracción de agua en el disolvente por regla general asciende a 0 a 70 % en peso, preferiblemente a 10 a 60 % en peso y de modo particularmente preferido a 30 a 50 % en peso, con respecto a todo el disolvente.

Como disolventes orgánicos pueden emplearse disolventes polares conocidos, miscibles con agua, tales como alcoholes, ésteres, éteres o sulfóxido de dimetilo (DMSO). Como disolvente orgánico pueden emplearse, principalmente, alcoholes miscibles con agua como metanol, etanol, propanol o isopropanol.

- 35 Como disolvente polar orgánico puede emplearse principalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone por metanol, etanol, isopropanol y acetato de etilo; preferiblemente de metanol, etanol, n-propanol e isopropanol.

Como disolvente se emplea preferiblemente una mezcla de agua y al menos un alcohol seleccionado de metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, preferiblemente isopropanol, en una proporción en peso de 1:2 a 2:1, preferiblemente alrededor de 1:1.

- 40 El procedimiento para la preparación del copolímero A según la invención comprende preferiblemente la polimerización por radicales libres de los monómeros (a), (b), (c) y opcionalmente (d) usando un iniciador conocido (iniciador de radicales libres) para la polimerización por radicales libres. Como iniciador normalmente puede emplearse al menos un compuesto seleccionado de compuestos de peróxido tales como hidroperóxidos, per-ésteres y persulfatos, compuestos azoicos, etanos sustituidos (por ejemplo, benzopinacol), sistemas redox de componentes inorgánicos y orgánicos, calor, radiación UV u otra radiación rica en energía.

- 45 Iniciadores típicos de peróxido son, por ejemplo, peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, perneodecanoato de t-amilo, perneodecanoato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, perpivalato de t-amilo, peróxido de bis-(2,4-dichlorobenzoilo), peróxido de di-isononanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis(2-metilbenzoilo), peróxido de disuccinoilo, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, hexanoato de t-butil-per-2-etilo, hexanoato de t-butil-2-etilo, peróxido de bis(4-clorobenzoilo), perisobutirato de t-butilo, permaleato de t-butilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, carbonato de t-butilperoxiisopropilo, perisononanoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, perbenzoato de t-amilo, perbenzoato de t-butilo, 2,2-bis(t-butilperoxi)butano (peróxido de di-t-butilo), 2,2-bis-10-(t-butilperoxi)propano, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)-hexano, 3-(t-butilperoxi)-3-fenilftalida,

peróxido de di(t-amilo), α,α' -bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 3,5-bis(t-butilperoxi)-3,5-dimetil-1,2-dioxolano, peróxido de di(t-butilo), 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexina, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclono-nano, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de pinano, diisopropilbenceno, mono- α -hidroperóxido, hidroperóxido de cumeno, peróxido de succinilo, hidroperóxido de t-butilo o peróxido de hidrógeno.

- 5 Iniciadores azoicos a típicos son, por ejemplo, ácido 4,4'-azobis-4-cianoaléxico (ACVA), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) , 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(cianociclohexano), 1,1'-azobis(N,N-dimetilformamida), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(1-ciclohexanecarbonitrilo), dihidrato de 2,2'-azobis(isobutiramida), 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2-(carbamoil-azo)isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida), clorhidrato de 2,2'-azobis(2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida), 2,2'-azobis(2-amidinopropano), clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetilo)etil]propionamida), diclorhidrato de azobis(2-amidinopropano) o 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetilo)-2-hidroxietil]-propionamida).

- 10 Iniciadores redox típicos son, por ejemplo, mezclas de un agente oxidante tal como peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos o compuestos de peróxido antes mencionados, y un agente de reducción tal como las sales de hierro (II), sales de plata (I), sales de cobalto (II), sulfitos, hidrosulfitos o tiosulfatos. Sistemas redox típicos de componentes inorgánicos y orgánicos son combinaciones de peróxido de hidrógeno o derivados del mismo y un componente reductor, por ejemplo, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, formaldehído-sulfoxilato e hidrazina de sodio, ácido ascórbico o 2-dihidroxi-2-sulfonatoacetato disódico.

Como iniciador preferiblemente se emplea un iniciador azoico, principalmente seleccionado de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), clorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), y diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida).

- 25 El iniciador normalmente se emplea en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 5 % en peso, preferiblemente de 1 a 4 % en peso, con respecto a los monómeros.

- 30 La polimerización por radicales libres de los monómeros (a), (b), (c) y opcionalmente (d) preferiblemente se efectúa en forma de polimerización en solución, en cuyo caso el valor de pH de la solución se encuentra en el intervalo de 5 a 8, preferiblemente de 6 a 8. Los monómeros ácidos o básicos pueden neutralizarse total o parcialmente antes de la polimerización. Los grupos ácidos, por ejemplo, -COOH, -SO₃H, -PO₃H₂, se presentan de preferencia completamente en forma desprotonizada. La presencia de grupos ácidos en forma protonizada durante la polimerización del copolímero A normalmente conduce a una reacción no deseada (reacción secundaria) con los grupos oxazolina.

- 35 El monómero (b) hidrofílico, monoetilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M) se encuentra presente preferiblemente en la forma neutralizada, preferiblemente en forma de sales de metal alcalino.

En una forma preferida de realización, se polimeriza una mezcla de monómeros que contiene al menos un monómero (a), al menos un monómero (b), al menos un monómero (c) y opcionalmente uno o varios otros monómeros (d), en cuyo caso la mezcla de monómeros contiene los siguientes componentes:

- 40 7 a 15 % en peso, preferiblemente 8 a 10 % en peso, con respecto a toda la mezcla de monómeros, del al menos un monómero (a);
0,5 a 10 % en peso, preferiblemente 1 a 5 % en peso, con respecto a toda la mezcla de monómeros, del al menos un monómero (b);
45 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente 2 a 8 % en peso, de modo principalmente preferido 2,5 a 3,4 % en peso, con respecto a toda la mezcla de monómeros, del al menos un monómero (c),
0 a 5 % en peso, preferiblemente en 0 a 1 % en peso, con respecto a toda la mezcla de monómeros, del al menos otro monómero y/o aditivo,
0,001 a 2 % en peso, preferiblemente 0,01 a 1 % en peso, con respecto a toda la mezcla de monómeros, del al menos un iniciador,
50 58 a 91,991 % en peso, preferiblemente 75 a 88,99 % en peso, con respecto a toda la mezcla de monómeros, del al menos un disolvente, en cuyo caso el disolvente se selecciona de un disolvente polar, por ejemplo, se selecciona del grupo compuesto por metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, y mezclas de un disolvente polar y agua.

Para los componentes mencionados son válidas las formas de realización preferidas descritas antes en conexión con el copolímero A y el procedimiento para su preparación.

5 Mediante procedimientos habituales, el copolímero A puede aislarse de la mezcla de productos obtenida; por ejemplo, por medio de precipitación o destilación. Sin embargo, también es posible transferir los copolímeros A al agua por medio de destilación con vapor de agua y emplearlos como agentes de reticulación en forma de solución acuosa.

10 Además, la presente invención se refiere al uso del copolímero A antes descrito según la invención en calidad de agente de reticulación, principalmente para la reticulación de un polímero P polifuncional que comprende al menos dos grupos funcionales seleccionados de grupos carboxilo (-COOH), grupos de ácido fosfórico (-OP(OH)₃), grupos hidroxilo fenólicos y grupos tiol aromáticos, preferiblemente seleccionados de grupos carboxilo (-COOH). La presente invención se refiere preferiblemente al uso del copolímero A según la invención, antes descrito, en calidad de agente de reticulación para polímeros de poliácidos carboxílicos.

Con respecto al uso según la invención del copolímero A son válidas las formas de realización preferidas antes descritas del copolímero A.

15 La expresión grupos hidroxilo fenólicos designa en el sentido de la invención grupos hidroxilo (-OH), que están enlazados directamente a un anillo aromático, principalmente un anillo de benceno.

La expresión grupos tiol aromáticos designa en el sentido de la invención grupos tiol (-SH) que están enlazados directamente a un anillo aromático, principalmente un anillo de benceno.

20 La expresión polímeros de poliácidos carboxílicos designa en el sentido de la presente invención polímeros que comprenden al menos dos grupos carboxilo (-COOH) libres.

25 El polímero de poliácido carboxílico puede ser, por ejemplo, un polímero o copolímero que comprende ácido (met)acrílico y opcionalmente uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados. El polímero de poliácido carboxílico puede ser principalmente poliácido (met)acrílico y/o copolímeros de ácido (met)acrílico y al menos otro monómero seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₂₀, principalmente de (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₁₂; compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₂₀, principalmente de compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₁₀; nitrilos insaturados, por ejemplo, (met)acrilonitrilo; amidas insaturadas, por ejemplo, (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida, N-bencil(met)acrilamida; ésteres de vinilo; por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, éteres de vinilo, por ejemplo, éteres de metilvinilo, éteres de etilvinilo, éteres de hidroxivinilo, éteres de hidroxivinilpropilo, éteres de hidroxivinilbutilo, y derivados de N-vinilo, por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama.

30 El polímero de poliácido carboxílico comprende principalmente ácido (met)acrílico y al menos otro monómero seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₁₂, estireno, α-metilestireno, (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida y N-bencil(met)acrilamida.

35 En una forma preferida de realización, el polímero de poliácido carboxílico es una dispersión de polímero de poliácido carboxílico que comprende al menos dos grupos carboxilo (-COOH). La dispersión polimérica de poliácido carboxílico es principalmente el producto de una polimerización en emulsión, también designada como látex. El polímero de poliácido carboxílico es preferiblemente una dispersión polimérica (látex) que contiene ácido (met)acrílico y/o ácido itacónico y al menos otro monómero seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₂₀, principalmente de (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₁₂; compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₂₀, principalmente de compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₁₀; nitrilos insaturados, por ejemplo, (met)acrilonitrilo; amidas insaturadas, por ejemplo, (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida, N-bencil(met)acrilamida; ésteres de vinilo; por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo; éteres de vinilo, por ejemplo, éter de metilvinilo, éter de etilvinilo, éter de hidroxivinil-etilo, éter de hidroxivinil-propilo, éter de hidroxivinilo-butilo y derivados de N-vinilo, por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama.

40 El polímero de poliácido carboxílico es preferiblemente una dispersión de polímero (látex) que contiene ácido (met)acrílico y/o ácido itacónico y al menos otro monómero seleccionado del grupo compuesto por estireno, (met)acrilato de metilo, (met)acrilatos de n-butilo, (met)acrilato de etilhexilo y (met)acrilamida.

Normalmente, el polímero de poliácido carboxílico contiene 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso de ácido (met)acrílico y/o ácido itacónico y 50 a 99,9 % en peso, preferiblemente 50 a 99,9 % en peso de al menos otro monómero descrito anteriormente.

55 Principalmente, puede tratarse de una dispersión de polímero (látex) que haya sido preparado a partir de un látex de semilla de poliestireno.

- La realización de la polimerización en emulsión por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados es conocida por el experto y se ha descrito repetidas veces en el estado de la técnica. Normalmente, la dispersión de polímero (látex) presenta un contenido de sólidos en el intervalo de 20 a 60 % en peso, preferiblemente 40 a 60 % en peso. La dispersión de polímero (látex) normalmente tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 50 a 500 nm, preferiblemente de 100 a 200 nm. Normalmente, la dispersión de polímero (látex) presenta una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -40 a 100 °C, preferiblemente de -10 a 40 °C.
- 5 Normalmente, la dispersión de polímero (látex) presenta un índice ácido en el intervalo de 0,2 a 20 % en peso. Como índice ácido se designa normalmente la proporción en peso de los monómeros que presentan un grupo ácido con respecto a todos los monómeros.
- 10 Como copolímeros de poliácidos carboxílicos pueden emplearse normalmente dispersiones de látex disponibles en el comercio, por ejemplo, dispersiones de la serie de productos Acronal® de la BASF SE.
- Principalmente, el uso del copolímero A según la invención se refiere al uso como agente aglutinante en la preparación de pegamentos, sellantes, revoques de resinas plásticas, pinturas de papel, fieltros de fibras, recubrimientos flexibles de techo y pinturas, así como en el caso de la solidificación de arena, como componente en la fabricación de auxiliares de textiles o cuero y modificadores de resistencia al impacto o para la modificación de aglutinantes minerales y plásticos. El uso del copolímero A según la invención se refiere principalmente al uso en calidad de agente reticulante en composiciones de recubrimiento y/o composiciones de aglutinante que se usan, por ejemplo, en la fabricación de papel, cartón o tableros de aglomerado.
- 15 Usando el copolímero A según la invención pueden mejorarse, por ejemplo, el enlace y la reticulación de fibras de celulosa, un ejemplo, en productos de papel.
- 20 La invención se refiere, además, a un procedimiento para la reticulación de un polímero polifuncional P que comprende al menos dos grupos funcionales seleccionados de grupos carboxilo, grupos de ácido fosfórico, grupos hidroxilo fenólicos y grupos tiol aromáticos, en cuyo caso al polímero polifuncional P se adiciona al menos un copolímero A según la invención. La reticulación puede efectuarse a temperatura ambiente. También es posible calentar la mezcla que contiene el polímero P y el copolímero A según la invención a temperaturas de 60 a 200 °C, preferiblemente de 80 a 150 °C.
- 25 Normalmente, la reticulación se efectúa volatilizando y/o evaporando un compuesto volátil, básico, contenido en la mezcla, en cuyo caso se logra una reducción del valor de pH y una protonización de los grupos funcionales antes descritos del polímero P polifuncional, por ejemplo, grupos carboxilo (-COOH), grupos de ácido fosfórico (-OP(OH)₃), grupos hidroxilo fenólicos y grupos tiol aromáticos. Los grupos protonizados pueden reaccionar luego normalmente con los grupos oxazolona del copolímero A según la invención con aberturas de anillo, lo cual conduce a la reticulación deseada.
- 30 Para el procedimiento según la invención para la reticulación se aplican de manera correspondiente las formas preferidas de realización descritas anteriormente del copolímero A y del polímero P polifuncional. Para el procedimiento según la invención para la reticulación, igualmente se aplican las formas de realización descritas en lo sucesivo.
- 35 Además, la presente invención se refiere a una composición, principalmente una composición de recubrimiento y/o una composición de aglutinante que contienen
- i) al menos un copolímero A antes descrito que comprende:
- 40 a) al menos un monómero (a) seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₂₀ y compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₂₀;
- b) al menos un monómero (b) etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M);
- c) al menos un monómero (c) etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo oxazolona;
- 45 d) y opcionalmente al menos otro monómero (d) y/o aditivo;
- donde la fracción de los monómeros (b) y (c) en suma es de menos de 50 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A, y donde el copolímero A es un polímero hidrosoluble, en cuyo caso hidrosoluble comprende una solubilidad en agua de al menos 100 g/l;
- 50 ii) al menos un polímero P polifuncional que comprende al menos dos grupos funcionales seleccionados de grupos carboxilo (-COOH), grupos de ácido fosfórico (-OP(OH)₃), grupos hidroxilo fenólicos y grupos tiol aromáticos, preferiblemente seleccionados de grupos carboxilo (-COOH), y
- iii) al menos un compuesto básico, volátil, principalmente amoníaco.

Para el copolímero A y el polímero P polifuncional son válidas las formas de realización preferidas antes descritas.

Principalmente, la presente invención se refiere a una composición, principalmente a una composición de recubrimiento y/o una composición de aglutinante, que contienen

- i) al menos un copolímero A antes descrito,
- 5 ii) al menos un polímero P polifuncional, el cual es un látex que comprende ácido (met)acrílico y al menos otro monómero seleccionado de estireno, α -metilestireno, (met)acrilato de alquilo de C₁₋₁₂, (met)acrilamida y (met)acrilonitrilo, y
- iii) al menos un compuesto básico, volátil, principalmente amoníaco.

Principalmente, la invención se refiere a una composición que contiene

- 10 i) 10 a 80 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso, con respecto a toda la composición del al menos un copolímero A anteriormente descrito;
- ii) 10 a 80 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso, con respecto a toda la composición del al menos un polímero P polifuncional;
- 15 iii) 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 1 a 10 % en peso, con respecto a toda la composición de al menos un compuesto básico, volátil, principalmente amoníaco,
- iv) 0 a 79,9 % en peso, preferiblemente 0 a 60 % en peso, con respecto a toda la composición, de al menos un disolvente, principalmente agua y/o un disolvente orgánico polar, seleccionado principalmente de metanol, etanol, isopropanol y acetato de etilo.

20 La invención se refiere, además, a un procedimiento para la reticulación en el cual las composiciones anteriormente descritas se dejan reposar a temperatura ambiente y/o a temperaturas de 60 a 200 °C, preferiblemente 80 a 150 °C.

25 La reticulación de la composición anteriormente descrita se efectúa normalmente volatilizando y/o evaporando el al menos un compuesto básico, volátil, el cual produce una reducción del valor de pH y una protonización de los grupos funcionales antes descritos del polímero P polifuncional, por ejemplo, grupos carboxilo (-COOH), grupos de ácido fosfórico (-OP(OH)₃), grupos hidroxilo fenólicos y grupos tiol aromáticos. Los grupos protonizados pueden reaccionar luego normalmente con los grupos oxazolina del copolímero A según la invención con apertura de anillo, lo cual conduce a la reticulación deseada.

Para el procedimiento para la reticulación son válidas de manera correspondiente las formas de realización preferidas, descritas antes, del copolímero A y del polímero P polifuncional.

Además, la presente invención se refiere al uso de la composición antes descrita, que contiene

- 30 i) al menos un copolímero A según la invención antes descrito,
- ii) al menos un polímero P polifuncional que comprende al menos dos grupos funcionales seleccionados de grupos carboxilo (-COOH), grupos de ácido fosfórico (-OP(OH)₃), grupos hidroxilo fenólicos y grupos tiol aromáticos, preferiblemente seleccionados de grupos carboxilo (-COOH), y
- iii) al menos un compuesto básico, volátil, principalmente amoníaco,
- 35 como aglutinante en la fabricación de pegamentos, sellantes, revoques de resinas plásticas, pinturas para papel, fieltros de fibras, recubrimientos flexibles para techo y pinturas, así como en la solidificación de arena, en calidad de componente en la fabricación de auxiliares de textil es o de cuero y modificadores de resistencia al impacto o para la modificación de aglutinantes minerales y plásticos.

Son válidas las formas preferidas de realización anteriormente descritas.

40 La invención se explicará más detalladamente mediante los siguientes ejemplos y las reivindicaciones.

Se usan las gentes abreviaturas:

AMPS-Na	sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico
iPOx	isopropeniloxazolina
IT	temperatura interna
45 MMA	metacrilato de metilo

nBA	acrilato de n-butilo
MPEG MA	metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol)
Agua VE	agua desmineralizada
IPA	isopropanol
5 H	hora

Ejemplo 1 -Preparación de copolímeros de AMPS

En un reactor de vidrio de 2 l con agitador de ancla, termo elemento y condensador de reflujo, se calentó la carga inicial que consistía en 635 g de agua VE, 16 g de un iniciador azoico de radicales libres (Wako V 59, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 680 g de isopropanol, bajo una corriente ligera de N₂ a 70 °C de IT. Al alcanzar la IT, se inició el suministro de los siguientes:

Suministro 1: 63 g de sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS-Na, solución al 50% en agua), 10 g de agua VE,

Suministro 2: 88 g de acrilato de n-butilo y 104 g de metacrilato de metilo

Suministro 3: 96 g de isopropeniloxazolina

15 Los suministros fueron dosificados durante 2 h. Después de terminar, se siguió polimerizando durante 9 horas a 70 °C. Después de una destilación subsiguiente con vapor de agua, se obtuvo una solución polimérica opaca (copolímero P1)

En analogía a la realización del experimento antes descrito, se prepararon otros tres copolímeros P2, P3 y P4. Las mezclas de reacción para la preparación de los copolímeros P1 a P4 se recopilan en la siguiente tabla 1.

20 Tabla 1: Preparación de los copolímeros de AMPS

Copolímero	nBA [g]	MMA [g]	AMPS-Na [g]	iPOx [g]	Iniciador [g]	Agua VE [g]	IPA [g]	nBA + MMA [% en peso]	iPOx + AMPS-Na [% en peso]
P1	88	104	32	96	16	645	680	60,0	40,0
P2	0	150	124	36	2,5	13,6	580	48,4	51,6
P3	0	30	18	12	3	270	270	50,0	50,0
P4	104	120	32	64	16	645	680	70,0	30,0

Los copolímeros P1 y P4 son copolímeros según la invención, los copolímeros P2 y P3 son ejemplos comparativos.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo) -preparación de un copolímero (polímero P5) que contiene polietilenglicol

En un reactor de vidrio de 2 l con agitador de ancla, termo elemento y condensador de reflujo se calentó la carga inicial que consistía en 1512 g de agua VE y 18 g de un iniciador azoico de radicales libres (Wako V 50, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) a 60 °C de IT bajo una ligera corriente de N₂. Al lograr la IT, se iniciaron los siguientes suministros:

Suministro 1: 90 g de acrilato de n-butilo y 90 g de metacrilato de metilo

Suministro 2: 108 g de isopropanol y 72 g de MPEG MA

30 Los suministros fueron dosificados durante 2 horas. Después de terminar los suministros, se siguió polimerizando durante 9 horas a 60 °C. Se obtuvo una dispersión blanca del copolímero P5.

Ejemplo 3: Síntesis de una dispersión modelo (aglutinante I)

Se preparó la siguiente emulsión de monómeros:

287,96 g de agua,

35 28,13 g de sulfato de polietilenglicol de alquilo de C₁₂/C₁₄ (Disponil FES 77 de la BASF SE, solución al 32% en agua),

15,0 g de polietilenglicol de alcohol graso de C₁₆/C₁₈ (Lutensol AT18 de la BASF SE, solución al 20% en agua),

282 g de metacrilato de metilo,

- 300 g de acrilato de n-butilo,
- 12 g de ácido acrílico y
- 12 g de acrilamida (solución al 50% en agua).

5 En un reactor de 2 l con agitador de ancla se cargaron inicialmente 210,5 g de agua conjuntamente con 21,82 g de látex de semilla de poliestireno (de la BASF SE, al 33% en agua) y 15,0 g de una solución acuosa al 4% de peroxodisulfato de sodio y fue agitada a 90 °C durante 10 minutos. A continuación, se dosificaron otros 937,09 g de la emulsión de monómero y otros 60 g de una solución acuosa al 7% de peroxodisulfato de sodio en un lapso de tiempo de 3 horas. Después de terminar los suministros, la solución se agitó durante otros 60 minutos a 90 °C. A
10 continuación, la dispersión se enfrió a temperatura ambiente y fue neutralizada a pH 8,1 con solución al 25% de amoníaco.

La dispersión tenía un contenido de sólidos de 49,9 %, el tamaño medio de partícula ascendió a 139 nm (medido por medio de cromatografía hidrodinámica). La temperatura de transición vítrea T_g se encontraba en 16,9 °C.

Ejemplo 4: Síntesis de una dispersión modelo (aglutinante II) para aplicaciones de unión de fibras

Se preparó la siguiente emulsión de monómeros:

- 15 142,5 g de agua,
- 25,0 g de solución al 3% de pirofosfato de sodio,
- 3,33 g de sal sódica del ácido dodecildifenileter-disulfónico (Dowfax 2A1 de la Dow Chemical, solución al 45% en agua),
- 26,79 g de polietoxisulfato de lauril-sodio (Disponil FES27 de la BASF SE, solución al 28% en agua),
- 20 395,48 g de estireno,
- 303,75 g de acrilato de n-butilo,
- 36,75 g de ácido acrílico y
- 93,5 g de metacrilamida (solución al 15% en agua).

25 En un reactor de 2 l con agitador de ancla, termo elemento y condensador de reflujo se cargaron inicialmente 427,21 g de agua conjuntamente con 14,09 g de látex de semilla de poliestireno (BASF SE, al 33% en agua), 17,7 g de una solución acuosa al 7% de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante 5 minutos a 95 °C. A continuación, se dosificaron 1027,09 g de la emulsión de monómero y 41,25 g de una solución al 7% de peroxodisulfato de sodio durante un lapso de tiempo de 140 minutos. Después de finalizar el suministro, la solución fue agitada durante otros 15 minutos a 90 °C.

30 Después de enfriar a 75 °C, se dosificaron 7,5 g de solución de hidroperóxido de ter-butilo (solución al 10% en agua) y 5,08 g de bisulfito de acetona (solución al 13,3 % en agua) durante 60 minutos. A continuación, la dispersión fue enfriada a temperatura ambiente.

35 La dispersión tenía un contenido de sólidos de 49,3 %, el tamaño de partícula (medido por medio de cromatografía hidrodinámica) ascendió a 186 nm. La temperatura de transición vítrea (medida por medio de DSC) se encontró en 36 °C.

Ejemplo 5: Determinación del grado de hinchamiento de los copolímeros

40 Para la preparación de las películas reticuladas, la dispersión modelo según el ejemplo 3 (aglutinante I) fue mezclada respectivamente con una solución de polímero que contenía respectivamente uno de los copolímeros P2, P3 o P4 (copolímeros de oxazolina). En tal caso, las cantidades de aglutinante y copolímeros de oxazolina se seleccionaron de modo que se presentó una proporción equimolar entre los grupos de ácido carboxílico y los grupos de oxazolina.

45 Las formulaciones fueron diluidas a un contenido de sólidos de 20 % en peso y se pusieron en un molde de silicona para formar películas. La formación de películas se efectuó a) durante un lapso de tiempo de 1 semana, b) durante un lapso de tiempo de 4 semanas o c) durante un lapso de tiempo de 1 semana con control de temperatura subsiguiente a 100 °C durante 1 hora.

Las películas obtenidas de esta manera fueron determinadas en su capacidad de hinchamiento en tetrahidrofurano (THF). Para este propósito, las películas fueron sacudidas en THF durante 24 horas a temperatura ambiente sobre un dispositivo de laboratorio para sacudir. A continuación, estas se retiraron del THF, se secaron con palmadas y se pesaron.

El grado de hinchamiento de las películas se determina según la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de hinchamiento [\%]} = \text{peso de la película hinchada} / \text{peso de la película seca} * 100$$

Un grado bajo de hinchamiento significa una alta reticulación de la película.

Los resultados se recopilan en la siguiente tabla 2:

5

Tabla 2: Grado de hinchamiento de las películas en THF

Copolímero	Grado de hinchamiento [%]		
	a) después de 1 semana	b) después de 4 semana	c) después de 1 h y calentar a 100 °C
P4	45	10	6
P2	24	16	12
P3	64	20	12
P5	29	10	8

10

El copolímero P4 según la invención muestra grados bajos de hinchamiento, principalmente en películas que han sido preparadas durante 4 semanas o con calentamiento a 100 °C, en comparación con los experimentos comparativos P2 y P3, que presentan una fracción de iPOx y AMPS-Na mayor o igual a 50 % en peso. El copolímero P4 según la invención muestra grados de hinchamiento algo más bajos o similares, principalmente en películas que fueron preparadas durante 4 semanas o con calentamiento a 100 °C, en comparación con el experimento comparativo P5 (copolímero de MPEG/MA).

Ejemplo 6: Investigación de las propiedades mecánicas

Fueron preparadas películas con un grosor de 600 µm. Como aglutinante fue empleada la dispersión modelo según el ejemplo 3 (aglutinante I).

15

A partir de las películas fueron troquelados especímenes de ensayo S3A y se sometieron a un experimento de tracción según ISO37. En tal caso, la tensión de tracción σ (en Pa o MPa) se determina dependiendo de la elongación (distancia). La presión de sujeción ascendió a 2 bares, la velocidad de ensayo fue de 100 mm/minuto. El ensayo de tracción fue realizado a 23 °C.

20

Además, para comparar, se empleó el agente de reticulación disponible comercialmente Epocros® WS700 (Nippon Shokubai), el cual es un copolímero de MPEG-MA funcionalizado con oxazolina.

Los resultados de los ensayos de tracción se recopilan en la siguiente tabla 3:

Tabla 3: Experimento de elongación por tracción

Experimento -No.	Agentes de reticulación (Copolímero)	Tensión de tracción [MPa]			
		Elongación			
		50 %	100 %	150 %	200 %
V6-1	Ninguno	3,2	3,9	4,8	6,2
V6-2	Copolímero P5	4,2	5,7	8,0	11,1
V6-3	Epocros® WS700	4,8	6,5	8,7	11,7
V6-4	Copolímero P1	7,5	8,6	10,7	13,7

Ejemplo 7: Investigación sobre las aplicaciones de unión de las fibras

25

La dispersión modelo según el ejemplo 4 (aglutinante II) fue mezclada con los copolímeros de oxazolina P4 y P5. En tal caso, se adicionó una cantidad equivalente de 0,4 moles del copolímero de oxazolina con respecto a la cantidad de ácido empleada en la formulación.

Como comparación fue empleada una dispersión auto-reticulante, libre de formaldehído, disponible comercialmente Acronal® 2416.

30

Las dispersiones reticulantes descritas fueron usadas para la preparación de papel de filtro impregnado, en cuyo caso como papel crudo fue usado un papel de filtro de celulosa con un peso por área de 103 g/m².

35

Para aplicar los líquidos aglutinantes acuosos (impregnación), las hojas de papel fueron conducidas en dirección longitudinal por una banda de tamizaje de PES continua, con una velocidad de paso de banda de 2,0 m por minuto, respectivamente por medio de líquidos aglutinantes acuosos al 10,0 % en peso. Succionando los líquidos aglutinantes acuosos se ajustó la aplicación húmeda a 206 g/m² (correspondiente a 20,6 g/m² de aglutinante, calculado como sólido). Los filtros de papel impregnados obtenidos de esta manera se secaron en un horno de Mathis sobre una red plástica en calidad de soporte durante 5 minutos a 90 °C, con una corriente de aire caliente máxima y, a continuación, se reticularon en un horno Mathis durante 1 minuto a 160 °C, con corriente de aire

caliente máxima. Después de enfriar a temperatura ambiente, se troquelaron respectivamente 10 especímenes de prueba en forma de mancuernas de 115 mm de longitud con un margen de ensayo de 6 mm a lo ancho, longitudinalmente y transversalmente a la dirección de paso. Los especímenes de prueba obtenidos fueron almacenados a continuación en una cabina climatizada durante 24 horas a 23 °C y 50% de humedad relativa del aire.

5 Se realizaron las investigaciones descritas en lo sucesivo sobre la estabilidad mecánica. Los resultados se recopilan en la tabla 4.

i) Determinación de la resistencia al desgarro y elongación

10 La determinación de la fuerza de desgarro se efectuó en condiciones atmosféricas normales (23 °C y 50 % de humedad relativa del aire) en una máquina de ensayos de tracción de la compañía Zwick-Roell, tipo Z005. Los especímenes de ensayo fueron sujetos verticalmente en la dirección de tensión de modo que la longitud libre de sujeción fue de 70 mm. A continuación, los especímenes de ensayo sujetos fueron apartados unos de otros en la dirección opuesta a la velocidad de 50 mm/min hasta que se desgarraron los especímenes de ensayo. La indicación de resistencia al desgarro se efectuó en N/mm². Se efectuaron respectivamente 5 mediciones en dirección longitudinal y transversal. Los valores indicados en la tabla 4 representan respectivamente el valor medio de estas mediciones.

15 La elongación fue calculada a partir de la longitud de sujeción y con el cambio en longitud medido al desgarrarse el espécimen de ensayo. La indicación de la elongación se efectuó en %. El valor indicado en la tabla 4 es el valor medio de 5 mediciones individuales.

20 ii) Determinación de resistencia al desgarro en húmedo y elongación

25 Para la determinación de la resistencia al desgarro en húmedo se almacenaron los especímenes de ensayo durante 2 minutos en una solución al 2% de un alquilo-sulfonato de sodio (emulsionante E 30). Después, la solución excesiva fue secado dando palmadas con un tejido de algodón. La determinación de la resistencia al desgarro en húmedo se efectuó sobre una máquina de ensayos de tracción de la compañía Zwick-Roell, tipo Z005. Los especímenes de ensayo fueron sujetos verticalmente en la dirección de tensionamiento de modo que la longitud de sujeción fue de 70 mm. A continuación, los especímenes de ensayo sujetos fueron estirados en la dirección opuesta con una velocidad de 50 mm/min hasta desgarrarse. La indicación de la resistencia al desgarro se efectuó en N/mm². Se efectuaron respectivamente 5 mediciones en dirección longitudinal y transversal. Los valores indicados en la tabla 4 representan respectivamente el valor medio de estas mediciones.

30 La elongación se calcula a partir de la longitud de sujeción con el cambio en longitud medido al desgarrarse el espécimen de ensayo. La elongación fue indicada en %. El valor indicado en la tabla 4 es el valor medio de 5 mediciones individuales.

iii) Determinación de la fuerza de desgarro en caliente y elongación

35 Para la determinación de la fuerza de desgarro en caliente, de las hojas de papel de filtro impregnadas fueron troqueladas 5 tiras de ensayo de 50 x 200 mm longitudinalmente en la dirección de paso.

40 La determinación de la fuerza de desgarro en caliente se efectuó en una máquina de ensayos de tracción de la compañía Zwick-Roell, tipo Z010 cuyo dispositivo de sujeción se encontraba en una cámara capaz de calentarse. Los especímenes de ensayo fueron sujetos verticalmente en un dispositivo tensión ante en la cámara recalentada a 150 °C de modo que la longitud de sujeción libre puede 100 mm. Después de un tiempo de espera de 1 minuto a la temperatura deseada (a partir de lograr nuevamente 149 °C) las tiras de ensayo sujetadas fueron estiradas en dirección opuesta a una velocidad de 50 mm/min hasta que se desgarraron las tiras de ensayo. La fuerza de desgarro en caliente se indicó en N/m (con respecto a la anchura de la muestra). Se efectuaron respectivamente 5 mediciones separadas. Los valores indicados en la tabla 4 representan respectivamente el valor medio de estas mediciones.

45 La elongación se calcula a partir de la longitud de sujeción con el cambio en longitud medido al desgarrarse el espécimen de ensayo. La elongación fue indicada en %. El valor indicado en la tabla 4 es el valor medio de 5 mediciones individuales.

iv) Determinación de la presión de estallido

50 La determinación de la presión de estallido se efectuó en una máquina de ensayos de la compañía Zwick/Roell tipo Z 005 con módulos de ensayo de presión de estallido. Se uso una membrana con un grosor de 0,86 mm, la cual se abomba a una presión de 30 kPa en 9,0 mm. La cantidad transportada del sistema hidráulico fue de 95 ml/min. La determinación de la presión de estallido se describe en las normas DIN ISO 2758 y DIN ISO 2759.

Para determinar la presión de estallido se cortaron 5 muestras de 175 x 230 mm de las hojas de papel de filtro impregnadas. Las muestras fueron acondicionadas al menos durante 15 h en condiciones atmosféricas normales (23 °C y 50 % de humedad relativa del aire).

5 Las muestras fueron sujetadas sobre la membrana elástica, circular de modo que pudieran abombarse libremente con la membrana. La membrana fue abombada con una cantidad transportada uniforme del líquido hidráulico hasta que la muestra estalló. La presión máxima aplicada en kPa se designa presión de estallido.

10 Para la prueba en húmedo, las muestras se colocaron durante 2 minutos en una solución al 2% de un alquilo-sulfonato de sodio (emulsionante E 30). A continuación, estas fueron secadas dando palmadas con un tejido de algodón y se midieron tal como se ha descrito. El valor indicado en la tabla 4 es el valor medio de 5 mediciones individuales.

Tabla 4: Resultados de la investigación mecánica de los papeles de filtro impregnados

Experimento-No.		V7-1	V7-2	V7-3
Aglutinante		Aglutinante II	Aglutinante II	Acronal 2416
Agentes de reticulación		Copolímero P4	Copolímero P5	
Resistencia al desgarro en N/mm ² seco	longitudinal	10,2	8,7	7,8
	transversal	7,8	7,0	6,3
Elongación en % seco	longitudinal	3,6	3,6	3,4
	transversal	4,9	5,1	4,3
Resistencia al desgarro en N/mm ² húmedo	longitudinal	4,1	3,2	1,7
	transversal	2,4	2,3	1,4
Elongación en [%] húmedo	longitudinal	6,5	6,6	4,0
	transversal	7,7	8,0	5,4
Resistencia al desgarro en N/m seco, 150°C	longitudinal	1587	1321	1307
Elongación en % seco, 150°C	longitudinal	2,2	1,9	1,9
Presión de estallido en kPa	seco	354	340	310
	húmedo	242	166	93

Al usar el copolímero P4 según la invención en calidad de agente de reticulación, los papeles de filtro impregnados presentan una estabilidad mecánica ostensiblemente mejorada en comparación con los experimentos V7-2 y V7-3. El agente de reticulación según la invención presenta un enlace mejorado de las fibras.

15

REIVINDICACIONES

1. Copolímero A que comprende

a) al menos un monómero (a) seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₂₀ y compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₂₀;

5 b) al menos un monómero (b) etilénicamente insaturado, que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M);

c) al menos un monómero (c) etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo oxazolina;

d) y opcionalmente al menos otro monómero (d) y/o aditivo;

10 donde la fracción de los monómeros (b) y (c) en la suma es de menos del 50 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A

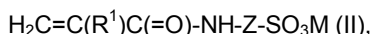
y donde el copolímero A es un polímero hidrosoluble, comprendiendo hidrosoluble una solubilidad en agua de al menos 100 g/l.

2. Copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fracción de los monómeros (b) y (c) en la suma es del 2 al 49,9 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A.

15 3. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el copolímero A contiene exclusivamente los monómeros (b) y (c) en calidad de monómeros hidrosolubles.

4. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el copolímero A en calidad de monómero (a) comprende del 50 al 98 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros en el copolímero A, de al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₈.

20 5. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el monómero (b) es un compuesto de la fórmula (II)



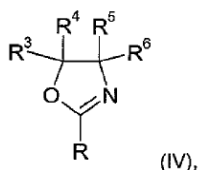
en la cual los residuos e índices tienen los siguientes significados:

R¹ es H o metilo;

25 Z es un grupo conector divalente seleccionado de un enlace, alquileo de C₁₋₁₀, fenileno y alquilfenileno de C₁₋₁₀;

y M es uno o varios metales.

6. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el monómero (c) es un compuesto según la fórmula (IV)



30

donde los residuos tienen los siguientes significados:

R es un residuo alquileo de C₂₋₂₀ que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan, de modo independiente entre sí, de H, halógeno, alquilo de C₁₋₂₀, alquileo de C₂₋₂₀, arilo de C₆₋₂₀, aril-alquilo de C₇₋₃₂, hidroxialquilo de C₁₋₂₀, aminoalquilo de C₁₋₂₀ y haloalquilo de C₁₋₂₀.

35 7. Copolímero según la reivindicación 6, en el cual los residuos R³, R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan, independientemente entre sí, de H y alquilo de C₁₋₆.

8. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el copolímero A comprende

del 50 al 98 % en peso del al menos un monómero (a);

del 1 al 45 % en peso del al menos un monómero (b);

del 1 al 45 % en peso del al menos un monómero (c) y

del 0 al 10 % en peso del al menos otro monómero (d) y/o aditivo,

donde la fracción de los monómeros (b) y (c) en la suma asciende a menos del 50 % en peso, con respecto a toda la cantidad de los monómeros en el copolímero A.

5 9. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el copolímero A comprende

del 50 al 98 % en peso del al menos un monómero (a), donde el monómero (a) es al menos un (met)acrilato de alquilo de C₁₋₁₂;

del 1 al 45 % en peso del al menos un monómero (b), donde el monómero (b) es un monómero monoetilénicamente insaturado que comprende exactamente un grupo de ácido sulfónico;

10 del 1 al 45 % en peso del al menos un monómero (c), donde el monómero (c) es al menos un monómero seleccionado de 2-vinil-2-oxazolina, 2-vinil-4-metil-2-oxazolina, 2-vinil-5-metil-2-oxazolina, 2-vinil-4-etil-2-oxazolina, 2-vinil-4,4-dimetil-2-oxazolina, 2-vinil-5,5-dimetil-2-oxazolina, 2-vinil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolina, 2-isopropenil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4-metil-2-oxazolina, 2-isopropenil-5-metil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4-etil-2-oxazolina, 2-isopropenil-5-etil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolina, 2-isopropenil-5,5-dimetil-2-oxazolina y 2-isopropenil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolina,

15

del 0 al 10 % en peso del al menos otro monómero (d) y/o aditivo,

donde la fracción de los monómeros (b) y (c) en la suma asciende a menos del 50 % en peso, con respecto a toda la cantidad de los monómeros en el copolímero A.

20 10. Procedimiento para la preparación de un copolímero A según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde se polimerizan

a) al menos un monómero (a) seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁₋₂₀ y compuestos aromáticos de vinilo de C₈₋₂₀;

b) al menos un monómero (b) etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃M);

25

c) al menos un monómero (c) etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo oxazolina;

d) y opcionalmente al menos otro monómero.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** los monómeros (a), (b), (c) y opcionalmente (d) se polimerizan por radicales libres, realizándose la polimerización por radicales libres en forma de polimerización en solución.

30 12. Uso de un copolímero A según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la reticulación de un polímero P polifuncional que comprende al menos dos grupos funcionales seleccionados de grupos carboxilo, grupos de ácido fosfórico, grupos hidroxilo fenólicos y grupos tiol aromáticos.

35 13. Procedimiento para la reticulación de un polímero P polifuncional que comprende al menos dos grupos funcionales seleccionados de grupos carboxilo, grupos de ácido fosfórico, grupos hidroxilo fenólicos y grupos tiol aromáticos, donde al polímero P polifuncional se le añade al menos un copolímero A según una de las reivindicaciones 1 a 9.

14. Composición que contiene

i) al menos un copolímero A según una de las reivindicaciones 1 a 9

40 ii) al menos un polímero P polifuncional que comprende al menos dos grupos funcionales seleccionados de grupos carboxilo, grupos de ácido fosfórico, grupos hidroxilo fenólicos y grupos tiol aromáticos,

y

iii) al menos un compuesto básico, volátil.

45 15. Uso de una composición según la reivindicación 14 en calidad de aglutinante en la fabricación de pegamentos, sellantes, revoques de resina sintética, pinturas para papel, fieltros de fibras, recubrimientos flexibles para techo y pinturas, así como en la solidificación de arena, en calidad de componente en la fabricación de agentes auxiliares de textiles y de cuero y modificadores de resistencia al impacto o para la modificación de aglutinantes minerales y plásticos.