

U.S. Serial 312.433
Docket No. 72-17-SPA
EX-GB-III



Nº 421.135

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus
territorios y plazas de soberanía, a favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

ANULADO
entidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., relativa a:
PROCEDIMIENTO PARA LA CONSULTA
Y LA EXPEDICION DE
"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS RELACIONADOS CON LA COPIA Y CERTIFICACIONES
TIVOS A AGENTES POLIMERICOS ESPESANTES, PARA
COMPOSICIONES LIQUIDAS"

=====

Inventores: Sheldon Noah Lewis y John Joseph Miller

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº 312.433 de fecha 6 Diciembre 1972.

**POOR
QUALITY**



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación y uso de ciertos polímeros nuevos. - - - - -

5. Según la invención, se obtiene una nueva clase de polímeros carboxílicos cuando por lo menos un ácido carboxílico alfa, beta-monoetilénicamente insaturado se copolimeriza con por lo menos un oligómero de un éster, que contiene alilo, de ácido acrílico o metacrílico. Estos polímeros, que contienen una pluralidad de grupos ácido carboxílico, son particularmente útiles como agentes espesantes cuando se neutralizan parcial o completamente en solución o en suspensión. - - - - -

10. Puede utilizarse una amplia variedad de ácidos carboxílicos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados para preparar los polímeros según la presente invención y substancialmente será adecuado cualquiera de tales ácidos que copolimerice con el éster que contiene alilo. Entre los ácidos útiles se hallan el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico y similares. Pueden también emplearse mezclas de estos ácidos. 15. En una realización preferida de la invención, el ácido es ácido acrílico. - - - - -



- Los oligómeros que contienen alilo y que se utilizan en la preparación de los polímeros según la presente invención son polímeros de bajo peso molecular de ésteres de ácido acrílico o metacrílico que tienen un grupo alilo en el residuo éster. De manera general, los oligómeros tendrán un peso molecular medio numérico de aproximadamente 400 a aproximadamente 10.000 y, preferentemente, de aproximadamente 700 a aproximadamente 3.000. Los oligómeros que contienen alilo pueden ser homopolímeros de ésteres que contengan alilo o copolímeros de ésteres que contengan alilo con otros ésteres de ácido metacrílico o de ácido acrílico. Sin embargo, los oligómeros que contienen alilo deben tener una media de aproximadamente por lo menos 3 grupos alilo por molécula del oligómero. Entre los ésteres que contienen alilo y que pueden utilizarse en la preparación de estos oligómeros se hallan el acrilato de alilo, metacrilato de alilo, acrilato de aliloxialquilo, preferentemente aquéllos en que el grupo alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, incluyendo acrilato de aliloximetilo, acrilato de aliloxietilo, acrilato de aliloxipropilo y acrilato de aliloxibutilo, metacrilatos de aliloxialquilo, preferentemente aquéllos en que el grupo alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, incluyendo metacrilato de aliloximetilo, metacrilato de aliloxietilo, metacrilato de aliloxipropilo y metacrilato de aliloxibutilo, y similares. Pueden también emplearse mezclas de estos ésteres. Entre los ésteres de ácido metacrílico y de ácido acrílico que pueden copolimerizarse con los ésteres que contienen alilo se hallan los metacrilatos
- 5,
- 10,
- 15,
- 20,
- 25,



de alquilo en C₁-C₄, preferentemente metacrilato de metilo y los acrilatos de alquilo en C₁-C₈, incluyendo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Pueden también emplearse mezclas de estos ésteres. - - - - -

5.

Los oligómeros de cualquiera de los anteriores ésteres que contienen alilo pueden también hidrolizarse parcialmente antes de la polimerización con el ácido insaturado para formar un oligómero que tenga funcionalidad carboxilo y alilo. La hidrólisis puede realizarse por cualquiera de las técnicas de hidrólisis bien conocidas en este campo. Estos oligómeros parcialmente hidrolizados se utilizan en una de las realizaciones preferidas de la invención. - - - - -

10.

Los oligómeros utilizados para fabricar los polímeros según la invención pueden prepararse por cualquier técnica conveniente de oligomerización. Estos oligómeros que contienen alilo pueden prepararse ya sea por la polimerización directa de un monómero que contenga alilo o por la transesterificación de un oligómero de un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo con un alcohol que contenga alilo, tal como alcohol alílico o un alcohol aliloxialquílico. Una clase preferida de los oligómeros de metacrilato incluye aquéllos en que el oligómero es un polímero no hidrolizado o parcialmente hidrolizado, aniómicamente polimerizado, de metacrilato de alilo o un metacrilato de aliloxialquilo en C₃-C₇ en que la longitud media de la cadena del polímero aniómicamente po-

15.

20.

25.



- limerizado es de aproximadamente 6 a aproximadamente 50 unidades monoméricas ("mers") y en que por lo menos aproximadamente 85% de las moléculas del polímero aniónicamente polimerizado tienen longitudes de cadena de aproximadamente $\sqrt{2\bar{n}}$ a
5. aproximadamente $2\bar{n}$ unidades monoméricas, en donde \bar{n} representa la longitud media de cadena del polímero aniónicamente polimerizado. Una clase preferida de oligómeros de acrilato incluye aquéllos en que el oligómero es un polímero no hidrolizado o parcialmente hidrolizado, aniónicamente polimerizado,
10. de acrilato de alilo o un acrilato de aliloxialquilo en C_3-C_7 en que la longitud media de cadena del polímero aniónicamente polimerizado es de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 unidades monoméricas y en que por lo menos aproximadamente 80% en peso del polímero aniónicamente polimerizado está compuesto por moléculas que tienen longitudes de cadena de
15. aproximadamente $\bar{n}/3$ a aproximadamente $3,3\bar{n}$ unidades monoméricas, en donde \bar{n} representa la longitud media de la cadena del polímero aniónicamente polimerizado. Pueden también utilizarse oligómeros preparados por otros procesos, tales como
20. polimerización de radicales libres. - - - - -

25. En la preparación de los polímeros según la invención, se utiliza de manera general de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso y, preferentemente, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 4% en peso del oligómero. Pueden copolimerizarse otros monómeros con el oligómero y el ácido carboxílico, incluyendo ésteres alquílicos de ácido metacrí-



lico y ácido acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y similares, estireno, cloruro de vinilo y monómeros funcionales tales como anhídri
 5. do maléico, metacrilato de sulfoetilo y similares. De manera general, será ácido por lo menos aproximadamente el 30% en peso de polímero y, preferentemente, por lo menos aproximadamente el 90% y, más preferentemente, por lo menos aproximadamente el 97% en peso del polímero. - - - - -

Puede utilizarse una amplia variedad de técnicas de
 10. polimerización en la preparación de los polímeros según la invención y, substancialmente, será apropiada cualquier técnica que permita un fácil aislamiento del polímero. Entre las técnicas adecuadas se halla la polimerización por radicales libres, incluyendo técnicas térmicas y de redox, la
 15. polimerización en emulsión, la polimerización en dispersión no acuosa y similares. - - - - -

Una técnica preferida es la polimerización por radicales libres en un disolvente en el que sean algo solubles el ácido y el oligómero pero en el que sea substancialmente
 20. insoluble el polímero producido. - - - - -

Entre los disolventes que pueden utilizarse se hallan el benceno, tolueno, xileno, hexano, heptano, cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etileno, tetraclo
 roetileno, t-butanol y similares. Los disolventes preferidos
 25. para este proceso son el benceno y el cloruro de metileno.-



- La reacción de polimerización por radicales libres se realiza, de manera general, en una atmósfera inerte en presencia de un adecuado catalizador de radicales libres a una temperatura de aproximadamente 35 a aproximadamente 80°C y, preferentemente, de aproximadamente 40 a aproximadamente 50°C. Entre los catalizadores que pueden utilizarse se hallan los compuestos peroxígeno, tales como persulfatos sódico, potásico y amónico, peróxido de caprililo, peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, peróxido de pelargonilo, hidroperóxidos de cumeno, diperftalato de butilo terciario, hidroperóxido de t-butilo, perbenzoato de butilo terciario, peracetato sódico, percarbonato sódico y similares, así como azoisobutironitrilo y similares. Otros catalizadores útiles incluyen los distintos catalizadores redox y los sistemas catalíticos activados con metales pesados. La cantidad de catalizador puede variar pero generalmente se prefiere de aproximadamente 1 a aproximadamente 3% en peso. Si bien la reacción de polimerización se realiza de manera general a presión atmosférica puede también realizarse en un reactor cerrado bajo presión autógena o inducida. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los polímeros preparados según la invención se particularmente útiles como agentes espesantes o para dar consistencia o cuerpo, por ejemplo en cosmética, champues, pastas dentífricas, ungüentos, detergentes, composiciones de impresión de pigmentos, emulsiones poliméricas, incluyendo las pinturas de látex, composiciones para perforaciones petrolíferas y similares. Los polímeros pueden también utilizarse
- 25.



- como dispersantes y aditivos de aceites lubricantes. Cuando se utilizan como agentes espesantes, los polímeros se neutralizan de manera general a un pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 y, preferentemente, de aproximadamente 5 a aproximadamente 8 y se hallan así presentes en la composición constituida en su forma de sal parcial. En sistemas acuosos, los polímeros se neutralizan preferentemente con bases tales como hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos sódicos, potásicos y amónicos, aunque pueden también utilizarse otras bases que sean solubles en agua. En sistemas no acuosos, los polímeros pueden neutralizarse con bases orgánicas, tales como alquilaminas primarias y secundarias superiores que sean por sí mismas solubles en el sistema, para producir las sales del polímero que son solubles en el sistema, así como con bases inorgánicas que sean solubles en el sistema. Esencialmente se espesará cualquier sistema, acuoso o no acuoso, en el que se disuelven los polímeros parcialmente neutralizados de la invención. Como agentes espesantes, los polímeros se utilizan de manera general a concentraciones de aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 5% en peso y, preferentemente, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso, pero pueden utilizarse concentraciones más altas o más bajas para lograr propiedades particulares deseadas de espesamiento. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Los ejemplos siguientes ilustrarán adicionalmente esta invención pero no están destinados a limitarla en forma alguna. Todas las partes son partes en peso y todas las temperaturas son en grados centígrados, a menos que se indique



de otra forma. - - - - -

Ejemplo 1

Preparación de Oligómero de Metacrilato de Alilo (I)

5. Un matraz de dos litros y tres cuellos, provisto de un agitador, termómetro, condensador de reflujo, tubo de entrada de gas y embudo de adición, se lava con nitrógeno y se carga bajo nitrógeno con 8,4 g (0,075 mol) de t-butóxido potásico, 29,0 g (0,5 mol) de alcohol alílico y 50,0 g de tolueno. La mezcla se calienta a $60 \pm 2^\circ$ y se añaden 189 g

10. (1,5 mol) de metacrilato de alilo durante un período de 30 min, después del cual la mezcla se agita a 60° durante 3 horas. Se añade una solución de 441 g (3,5 mol) de metacrilato de alilo en 65 g de tolueno durante un período de 50 a 60 min y se observa una reacción exotérmica. La temperatura

15. se mantiene a $60 \pm 2^\circ$ por enfriamiento. Quince minutos después de acabada la adición, el monómero está agotado tal como lo indica la medida por cromatografía en fase vapor (cfv). La mezcla se enfría, se neutraliza con 4,8 g (0,048 mol) de ácido sulfúrico al 98% y se carga con 3,9 g de coadyuvante

20. de filtro Hyflo Super-Cel y se filtra a través de un filtro de presión para dar una solución con 85,2% de sólidos en tolueno. El producto es un aceite amarillo \bar{M}_n 1120, \bar{M}_w 1580 por cromatografía de permeación de gel (cpg). - - - - -

Ejemplo 2

25. Preparación de Oligómero de Metacrilato de Alilo que contiene Acido

Un matraz de 250 ml y tres cuellos, con grifo de



- 5. cierre en el fondo, se provee de un agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo y se carga con 88,9 g del oligómero del Ejemplo 1 y con 24,8 g de hidróxido potásico acuoso (8,13 meq KOH/g). La mezcla se calienta a 40°C durante una hora, a 60°C durante dos horas y luego a 80°C durante trece horas. La solución se enfría a 50°C y se añaden 49,4 g de ácido fosfórico (4,14 mmol/g) antes de la dilución con 22 g de tolueno. Después de agitar perfectamente durante quince minutos, se separa la capa acuosa inferior, que contiene la mayor parte del fosfato. El agua restante se elimina por destilación azeotrópica mediante una trampa Dean-Stark durante un período de dos horas. Las trazas de sales fosfato se eliminan por filtración a presión para dar un producto límpido con un contenido de sólidos del 68,5%, de color amarillo claro, que contiene 1,57 meq/g de ácido. - - - - -
- 10.
- 15.

Ejemplo 3

Preparación de Oligómero de Metacrilato de Alilo (II)

- 20. Este ejemplo ilustra la preparación de un oligómero de metacrilato de alilo que tiene un peso molecular medio diferente respecto al oligómero del Ejemplo 1. - - - - -

Un matraz de un litro, con tres cuellos, provisto de agitador mecánico, termómetro, embudo de adición y condensador de reflujo fijado a un tubo de entrada de nitrógeno, se carga bajo nitrógeno con 11,2 g (0,1 mol) de t-butóxido potásico y 100,0 g de tolueno. La suspensión se calienta a 75°C y se añade una solución de 504 g (4 moles) de metacrilato de

- 25.



5. alilo y 23,2 g (0,4 mol) de alcohol alílico, durante un período de dos horas, mientras la temperatura se mantiene a $75 \pm 2^\circ$. Acabada la adición, la temperatura se mantiene otras dos horas y la mezcla se enfría entonces a 60° y se acidula con 5,3 g (0,053 mol) de ácido sulfúrico al 98%. La filtración a través de un coadyuvante de filtro Hyflo Super-Cel en un embudo presurizado caliente da un aceite amarillo con un contenido de sólidos del 85,5% en tolueno. - - - - -

10. Este oligómero se hidroliza entonces para dar un oligómero de alilo que contiene ácido por medio del siguiente proceso. - - - - -

15. Un matraz de un litro y tres cuellos, con un grifo de cierre en el fondo, agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo se carga con 318,3 g del oligómero de metacrilato de alilo del Ejemplo 3 y 98,5 g de hidróxido potásico acuoso que contiene 8,12 meq KOH/g. La mezcla se calienta a 40° durante una hora, 60° durante dos horas y 80° durante tres horas antes de enfriar a 50° y acidular con 211 g de una solución de ácido fosfórico que contiene 4,14 mmol/g.

20. Después de la adición de 100 g de tolueno, la capa acuosa se separa y se elimina el agua restante por destilación azeotrópica. La eliminación de trazas de sales fosfato insolubles, por filtración a presión, proporciona un producto límpido con el 81% de sólidos, de color amarillo claro, que contiene

25. 2,05 meq ácido/g. - - - - -



Ejemplo 4

Preparación de Oligómero de Acrilato de Alilo

5. Un matraz de 500 ml y tres cuellos, provisto de un agitador, termómetro, condensador de reflujo, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se lava con nitrógeno y se añaden 6,7 g (0,06 mol) de t-butóxido potásico y 42,3 g de tolueno. Empezando a temperatura ambiente, se añaden, durante un período de una hora, 168,3 g (1,5 moles) de acrilato de alilo. La reacción exotérmica eleva la temperatura a 70°

10. al cabo de quince minutos. Se aplica calor para mantener la temperatura a 70° durante toda la adición. El color pasa a amarillo, naranja y, finalmente, rojo. Después de mantener la temperatura a 70° durante otras 9 horas, la cvf indica una buena conversión del monómero. La solución se enfría y

15. se añaden 3,2 g de ácido sulfúrico concentrado (63 meq) para dar un producto turbido de color amarillopálido. La filtración proporciona una solución límpida que se extrae a 100°/0,5 mm para proporcionar un producto con 100% de sólidos de \bar{M}_n 520 y una viscosidad Gardner-Holdt de 0. - - - -

20. Ejemplo 5

Polimerización de Oligómero de Metacrilato de Alilo y Acido Acrílico

25. Una mezcla de 99,0 g de ácido acrílico y 1 g del oligómero del Ejemplo 1 en un litro de benceno se coloca en un matraz de 2 litros y tres cuellos, provisto de agitador, condensador, termómetro y entrada de nitrógeno. Se deja que



- el nitrógeno barra la solución durante diez minutos. Se añaden dos gramos de azobisisobutironitrilo y la mezcla se calienta a 50°C. Después de aproximadamente 1,5 horas se empieza a formarse un precipitado y la solución empieza a espesarse.
5. Después de 8,0 horas a 50°C, la suspensión espesa se enfría y se filtra. La torta sólida, que contiene una gran cantidad de benceno, se coloca en una estufa al vacío a 50°C durante 12 horas para dar 97,5 g de un sólido blanco esponjoso. - - -

Ejemplo 6

10. Polimerización de Metacrilato de Alilo Parcialmente Hidrolizado y de Acido Acrílico

- A un matraz de 2 litros, tres cuellos y fondo redondo, provisto de agitador, condensador, termómetro y entrada de nitrógeno, se le añaden un litro (1316 g) de cloruro de metileno, 98,25 g de ácido acrílico y 2,5 g del oligómero del Ejemplo 2 (1,75 g de 100% de sólidos). La mezcla se agita y el nitrógeno gaseoso barre el sistema durante diez minutos.
15. Se añaden 2 gramos de azobisisobutironitrilo y la mezcla se calienta a reflujo con una circulación muy lenta de nitrógeno. La solución empieza a hacerse turbida, dentro de aproximadamente cinco minutos de alcanzar la temperatura de reflujo (41°C). La mezcla se deja refluir durante 8,0 h y el sólido que precipita se recoge en una centrífuga y se seca durante la noche en una estufa al vacío a 50°C. El polvo blanco esponjoso resultante pesa 98,7 g. - - - - -
- 20.
- 25.



Ejemplo 7

Polimerización de Acido Acrílico y Oligómero de Acrilato de Alilo

5. El polímero se prepara siguiendo el proceso del Ejemplo 6 a partir de 99 g de ácido acrílico y 1 g del oligómero de acrilato de alilo del Ejemplo 4 en un filtro de cloruro de metileno. Después de 8,0 horas de reflujo, el producto se recoge en un filtro y se seca en una estufa al vacío, durante 12 horas, para dar 98,6 g de producto. - - - - -

10. Los tres ejemplos siguientes ilustran el uso de los polímeros preparados según la invención como agentes espesantes en agua. - - - - -

Ejemplo 8

15. Una muestra de 1 g del polímero del Ejemplo 5 se dispone en 100 g de agua y la mezcla se agita por medio de un agitador técnico durante una hora, al cabo del cual tiempo el sólido se halla perfectamente dispersado. A esta solución, de pH 2-3, se le añaden NaOH al 10% con agitación. La viscosidad aumenta rápidamente y el espesamiento se mide con un viscosímetro Brookfield, husillo nº 4, a 6 rpm. La viscosidad sobrepasa 100.000 cps a pH 4,3. Cuando se substituye el ácido acrílico por el ácido metacrílico en el polímero del Ejemplo 5, se obtienen similares efectos de espesamiento. - - - - -

20.

Ejemplo 9

25. Una mezcla de 1 g del polímero del Ejemplo 6 y 199 g



de agua se agita durante una hora. La mezcla turbida se basicamente gradualmente. La siguiente lista indica el grado de espesamiento a varios niveles de pH. - - - - -

	<u>pH</u>	<u>Viscosidad</u>	<u>Aspecto</u>
5.	2,7	2.000 cps	turbido
	5,4	>100.000 cps	limpido
	6,5	>100.000 cps	limpido
	7,5	>100.000 cps	limpido
	8,2	>100.000 cps	limpido
10.	12,0	70.000 cps	limpido

Ejemplo 10

Una suspensión de 1 g del polímero del Ejemplo 7 en 99 g de agua se espesa por medio de la adición lenta de NaOH al 10%. La siguiente lista indica el grado de espesamiento a varios niveles de pH. - - - - -

	<u>pH</u>	<u>Viscosidad (Nº 4, 6 rpm)</u>	<u>Aspecto</u>
	2,2	10.000	turbido
	4,7	61.000	limpido
	5,5	72.500	limpido
20.	6,3	76.000	limpido
	7,2	75.000	limpido
	8,1	73.000	limpido

Ejemplo 11

Preparación de Oligómero de Metacrilato de 2-Aliloxietilo

25. Un matraz de 1 litro, tres cuellos, fondo redondo,



provisto de agitador mecánico, termómetro, adaptador de tubos en Y, embudo de adición y condensador de reflujo conectado a una entrada de nitrógeno seco, se carga con 3,36 g (0,03 mol) de terc-butóxido potásico, 20,0 g (0,20 mol) de 2-aliloxietanol y 30 g de tolueno. La mezcla se calienta a 60° y se añaden 102 g (0,6 mol) de metacrilato de 2-aliloxietilo durante un período de 25 minutos. Manteniendo la mezcla de reacción a 60°, la solución se controla periódicamente por lo que se refiere a la conversión de monómero a preoligómero. Después de 6 horas, queda una gran cantidad de monómero. La mezcla se enfría y se mantiene bajo nitrógeno durante la noche. - - -

La mezcla de reacción se carga con otros 3,36 g (0,03 mol) de terc-butóxido potásico y se calienta a 80°C. Después de 30 minutos la mezcla es mucho más oscura y el análisis cromatográfico en gas-líquido (cgl) indica una conversión casi cuantitativa del metacrilato de 2-aliloxietilo a preoligómero. La solución preoligomérica se enfría a 60°. Se añade una solución de 238 g (1,4 mol) de metacrilato de 2-aliloxietilo y 33 g de tolueno, durante un período de 45 minutos. El crecimiento del oligómero es exotérmico siendo frecuentemente necesaria la refrigeración para mantener la temperatura de reacción de 60°. Treinta minutos después de la adición del monómero, el análisis cgl indica una conversión substancialmente cuantitativa de monómero a oligómero. La mezcla se neutraliza con 3,0 g (0,3 mol) de ácido sulfúrico al 98%. El precipitado se deja sedimentar y la solución sobrenadante de polímero se decanta. El producto es un aceite amarillo con 84,0% de sólidos. - - - - -



Ejemplo 12

Preparación de Oligómero de Metacrilato de 2-Aliloxietilo que
Contiene Acido

5. Un matraz de 500 ml, de fondo redondo, de tres cuellos, modificado con un grifo de cierre en el fondo y provisto de agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo, se carga con 181 g (0,873 mol) de oligómero del Ejemplo 11 (84,0% de sólidos) y 43,5 g (0,349 mol) de hidróxido potásico acuoso al 45,0%. La mezcla se calienta a 40° durante 1 hora, 60° durante 2 horas y a 80° durante 5 1/2 horas para dar una conversión del 80% del hidróxido potásico a anión carboxilato. La mezcla de reacción se diluye entonces con tolueno y se acidula con 84,5 g (0,349 mol) de ácido fosfórico acuoso al 40,5%. Después de una separación lenta, se elimina la capa acuosa.
10. La mezcla se transfiere a un matraz de 3 litros, de fondo redondo, de tres cuellos y provisto de agitador mecánico, se diluye con 1400 ml de éter de dietilo y se extrae con 6 porciones de 300 ml de agua. El éter se elimina por destilación y las trazas del agua se eliminan por destilación azeotrópica con tolueno a presión reducida (250 mm. temperatura máxima del recipiente 70°). La mezcla caliente de reacción se filtra a través de un embudo Buchner para dar un aceite amarillo claro con un contenido de sólidos del 67,0% que contiene 1,50 meq ácido/g de solución. El análisis cgl del producto indica que existe menos del 0,5% en peso de 2-aliloxietanol. - - - -
- 15.
- 20.
- 25.



Ejemplo 13

Polimerización de Oligómero de Metacrilato de 2-Aliloxietilo y Acido Acrílico

5. A un matraz de 2 litros, 3 cuellos, fondo redondo, provisto de agitador, condensador, termómetro y entrada de nitrógeno, se le añaden 1316 g de cloruro de metileno, 1,0 g de dodecilsulfonato sódico, 144,5 g de ácido acrílico y 1,74 g del oligómero del Ejemplo 11. La mezcla se agita y se barre con nitrógeno. Después de diez minutos, se añaden

10. 2,9 g de azobisisobutironitrilo y la mezcla se calienta a reflujo y se mantiene a esta temperatura durante ocho horas. El sólido, que empieza a precipitar, al principio de la reacción, se recoge en un filtro y se seca en una estufa al vacío a 50° para dar 142,3 g del producto. - - - - -

15. Este polímero tiene el siguiente rendimiento de espesamiento a 0,5% en agua y a varios niveles de pH: - - - - -

pH	Viscosidad (cps) N° 4, 6 rpm	Aspecto
2,2	3.000	ligeramente turbido
5,5	36.000	muy ligeramente turbido
20. 7,0	44.000	muy ligeramente turbido
9,2	48.000	muy ligeramente turbido

25. Siguiendo el proceso descrito anteriormente y utilizando 98,25 g de ácido acrílico y 2,1 g del oligómero del Ejemplo 11 en 1316 g de cloruro de metileno con 2,0 g de iniciador AIBN, se obtuvieron 96 g de producto que tenían el



siguiente rendimiento de espesamiento al 0,5% en agua a va-
rios niveles de pH: - - - - -

	<u>pH</u>	<u>Viscosidad (cps) N^o 4, 6 rpm</u>	<u>Aspecto</u>
	2,2	100	túrbido
5,	5,4	82.000	ligeramente túrbido
	6,4	> 100.000	ligeramente túrbido
	7,6	> 100.000	ligeramente túrbido
	11,6	> 1.000	ligeramente túrbido

Ejemplo 14

10. Polimerización de Oligómero de Metacrilato de Aliloxietilo,
que contiene Acido, y de Acido Acrílico

15. Se sigue el proceso del Ejemplo 13 empleando 1316 g de cloruro de metileno, 1,0 g de dodecilsulfonato sódico, 143,5 g de ácido acrílico, 3,7 g de oligómero del Ejemplo 12 y 0,58 g de iniciador Lupersol 11. El peso del producto es de 135 g y el rendimiento de espesamiento del producto a 0,5% en agua se indica a continuación.

	<u>pH</u>	<u>Viscosidad (cps) N^o 4, 6 rpm</u>	<u>Aspecto</u>
	2,1	100	túrbido
20.	5,6	46.000	ligeramente túrbido
	6,6	54.000	ligeramente túrbido
	7,6	59.000	ligeramente túrbido
	11,5	15.000	ligeramente túrbido

25. Los dos ejemplos siguientes ilustran formulaciones típicas para el uso, que comprenden agentes espesantes preparados según la invención: - - - - -



Ejemplo 15

Espesante para Champues (Formulación general)

5. A treinta partes de laurilsulfato sódico (solución al 30%) en 69 partes de agua se les añade 1 parte de un polímero de los Ejemplos 5, 6 ó 7. La mezcla se agita para dispersar el polímero y el pH se ajusta por adición de hidróxido sódico acuoso al 25%. - - - - -

	<u>Polímero</u>	<u>Polímero</u>
pH	6,9	7,8
10. Viscosidad (Nº 4,6 rpm)	2550 cps	1950 cps

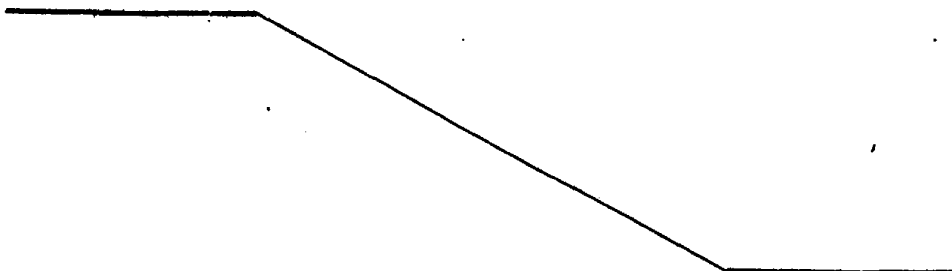
Ejemplo 16

Espesantes para Pastas de Impresión de Pigmentos

15. Se preparan pastas claras ("claros") espesadas por adición de polímero a agua en las cantidades descritas. Los polvos se dispersan por agitación mecánica y el pH se eleva a 8,7 por adición de NH₄OH al 28%. - - - - -

	<u>Claro al 0,7%</u>	<u>Claro al 1,0%</u>
H ₂ O	99,3 g	99,0
Polímero	0,7 g	1,0
20. Viscosidad (Nº 4, 6 rpm)	>100.000 cps	>100.000 cps

Los claros se utilizan para espesar pastas de impresión como sigue: - - - - -





	<u>Pasta de Impresión al 0,7%</u>	<u>Pasta de Impresión al 1,0%</u>
	Pigmento Azul 10,0	10,0
	Rhoplex E-32 10,1	10,1
	NH ₄ NO ₃ (25%) 2,0	2,0
5.	Claro 77,9 (0,7% claro)	77,9 (1% claro)
	Viscosidad (Nº 4, 6 rpm) 13.000 cps	45.000 cps

Los cuatro ejemplos siguientes ilustran la aplicación de los polímeros preparados según la invención como agentes espesantes para varios sistemas no acuosos y parcialmente no acuosos. - - - - -

10.

Ejemplo 17

A 100 partes de propilenglicol se les añaden 2 partes del polímero del Ejemplo 6. La mezcla se agita hasta que el polímero se disuelve para dar una mezcla espesada de una viscosidad de 42.000 cps. - - - - -

15.

Ejemplo 18

A 100 partes de polietilenglicol (Carbowax 600) se les añaden dos partes del polímero del Ejemplo 6. La mezcla se agita hasta que el polímero se disuelve para dar una viscosidad superior a 100.000 cps. - - - - -

20.

Ejemplo 19

A una mezcla de 50 partes de agua y 50 partes de isopropanol se le añade 1 parte del polímero del Ejemplo 6. El pH se ajusta a 6,5 con 1 parte de trietanolamina y la

25.



mezcla se espesa. Se observa una viscosidad de 87.000 cps. -

Ejemplo 20

A una mezcla de 100 partes de metanol y 1 parte del polímero del Ejemplo 6 se le añade hidróxido amónico.

5. El pH medido del sistema es 6,2 y la viscosidad es de 16.500 cps. - - - - -

Debe sobreentenderse que pueden realizarse cambios y variaciones sin salir del espíritu y alcance de la invención, tal como se define por medio de las reivindicaciones anexas. - - - - -

10.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Perfeccionamientos en los procedimientos relativos a agentes poliméricos espesantes, para composiciones líquidas, caracterizados por polimerizar una carga monomérica que contiene: - - - - -

20. A) uno o más ácidos carboxílicos alfa, beta-monocetilénicamente insaturados; y - - - - -

B) por lo menos un oligómero de un éster, que contiene grupos alilo, de ácido acrílico y/o metacrílico, y



que tiene un peso molecular medio numérico del orden de 400-10.000. - - - - -

5. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la carga monomérica contiene también C) una pequeña proporción de uno o más compuestos copolimerizables monoetilénicamente insaturados. - - - - -

10. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el componente C) contiene uno o más de los siguientes monómeros: acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, estireno, cloruro de vinilo, anhídrido maleico o metacrilato de sulfoetilo. - - - - -

4.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizados porque la carga monomérica contiene por lo menos 30% en peso del componente A. - - - - -

15. 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque la carga monomérica contiene por lo menos 90% en peso del componente A. - - - - -

20. 6.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizados porque la carga monomérica contiene de 0,1 a 10% en peso del componente B. - - - - -

7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque la carga monomérica contiene de 0,5 a 4% en peso del componente B. - - - - -



8.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el componente A es ácido acrílico. - - - - -

5. 9.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el componente B es un oligómero que tiene un peso molecular medio numérico del orden de 700-3.000. - - - - -

10. 10.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el componente B es i) un homopolímero de acrilato de alilo, metacrilato de alilo, un acrilato de aliloxialquilo en C₃-C₇ o un metacrilato de aliloxialquilo en C₃-C₇, ii) un copolímero de dos o más de tales ésteres que contienen grupos alilo, o iii) un copolímero de uno o más de tales ésteres que contienen grupos alilo con uno o más de otros ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico. - - - - -

20. 11.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10, caracterizados porque el componente B es un copolímero de uno o más de los mencionados ésteres que contienen grupos alilo con uno o más metacrilatos de alquilo en C₁-C₄ o acrilatos de alquilo en C₁-C₈. - - - - -

12.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el componente B está parcialmente hidrolizado. - - - - -



- 13.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizados porque el componente B es un polímero aniónicamente polimerizado, no hidrolizado o parcialmente hidrolizado, de acrilato de alilo o un acrilato de aliloxialquilo en C_3-C_7 en el que la longitud media de cadena del polímero es de 6 a 30 unidades y en el que por lo menos 80% en peso del polímero está compuesto por moléculas que tienen longitudes de cadena de $\bar{n}/3$ a $3,3\bar{n}$ unidades, en donde \bar{n} representa la longitud media de cadena del polímero. - - - - -
5. 14.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizados porque el componente B es un polímero aniónicamente polimerizado, no hidrolizado o parcialmente hidrolizado, de metacrilato de alilo o un metacrilato de aliloxialquilo en C_3-C_7 , en que la longitud media de cadena del polímero es de 6 a 50 unidades y en que por lo menos 85% de las moléculas del polímero tienen longitudes de cadena de $\sqrt{2}\bar{n}$ a $2\bar{n}$ unidades monoméricas, en donde \bar{n} representa la longitud media de cadena del polímero. - - - - -
10. 15.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el producto polimérico se neutraliza a un pH del orden de 4 a 10. - - - - -
15. 20. 16.- Perfeccionamientos del tipo definido en la reivindicación 1, caracterizados porque el agente espesante obtenido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores se incorpo-



ra en una composición líquida a espesar. - - - - -

17.- Perfeccionamientos según la reivindicación 16, caracterizados porque la composición es una composición acuosa.

5. 18.- Perfeccionamientos según la reivindicación 16 ó 17, caracterizados porque el agente espesante se añade en una cantidad de 0,1 a 5% en peso. - - - - -

19.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS RELATIVOS A AGENTES POLIMERICOS ESPESANTES, PARA COMPOSICIONES LIQUIDAS".

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 4 DIC. 1973
P.A. M. CURELL SUÑOL

Alcurell