

CAS BE 8632

23288



437.095

111 014 CO8 F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS DE ACIDO CARBOXILICO Y ESTERES ACRILICOS", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, residente en 277 Park Avenue, New York, N.Y. (EE.UU).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA.

Sabido es (patente estadounidense nº 2.798.053) que los copolímeros de monómero carboxílico, tal como el ácido acrílico y alrededor de 0,1 a 1,0 en peso de un reticulador de polialquénil-poliéster, tal como polialil-sacarosa son polímeros gelosos que resultan insolubles en agua y disolventes orgánicos y que, especialmente en forma de sus sales, absorben grandes cantidades de agua o de disolvente con el consiguiente aumento de muchas veces el volumen. Monómeros adicionales expuestos por la patente como compatibles con 40% al 95% en peso de ácido

5.  
10.



- acrílico y del 0,2% al 2,5% en peso de polialquencil-poliéter son del 4% al 59% en peso de metil-acrilato y 2-etilhexil-acrilato. Estos polímeros polielectrolitos son útiles como agentes de incorporación y de suspensión en diversas aplicaciones mucilaginosas y geloso coloidales, tales como dentífricos, gelatinas quirúrgicas, cremas y ungüentos, espesantes de pasta de impresión y similares. Un problema todavía sin resolver es que la mayoría de soluciones polielectrolíticas disminuyen drásticamente de viscosidad con la adición de electrolitos tales como el cloruro sódico. Los materiales espesantes del arte anterior son ión-sensibles y no sirven para mantener o aumentar de forma eficaz la viscosidad de soluciones disolventes acuosas u orgánicas conteniendo sales inorgánicas tales como cloruro sódico aún cuando se incluye en el polímero un tercer monómero tal como 2-etilhexilacrilato, como sugiere la patente del arte anterior. Esta propiedad sería de gran valor, por ejemplo, en el espesado de ciertos latices, barros de perforación de pozos, preparados alimenticios, detergentes iónicos, pasta de tinción, preparados cosméticos y productos farmacéuticos. En ciertos casos el problema es el de espesar una solución que contiene una cantidad dada de sal, como en una receta farmacéutica particular. En otros casos puede desearse mantener un nivel de viscosidad constante en una solución en donde la cantidad de sal presente vá en aumento, por ejemplo, en una batería.

Los polímeros de un monómero de ácido carboxílico y uno o más ésteres acrílicos que tienen longitud de



cadena alifática de 10 a 30 átomos de carbono constituyen eficaces espesantes acuosos que, cuando se neutralizan con un material básico, forman mucílagos acuosos que tienen mucha mayor resistencia a la caída brusca de la viscosidad cuando se adiciona una sal tal como cloruro sódico o cuando ya se encuentra presente en dicho sistema acuoso, que la de los mucílagos preparados con agentes espesantes conocidos del arte anterior.

5.

10.

15.

20.

25.

Según sea la proporción de los acrilatos alifáticos de cadena larga críticos que se utilicen varían considerablemente las propiedades del polímero. La variación de la proporción del monómero de acrilato sirve para proporcionar el control de la viscosidad de la solución acuosa de las soluciones de copolímero, el control de las propiedades reológicas o de flujo de combinaciones de polímero y un disolvente tal como el agua y proporcionar la facultad de espesar soluciones acuosas conteniendo iones con una eficacia no posible hasta ahora con los agentes espesantes del arte anterior.

Los nuevos copolímeros proporcionados por este invento pueden, opcionalmente, reticularse con la inclusión en el sistema de polímero de un monómero reticulante elegido de los compuestos polimerizables que contienen una agrupación  $\text{CH}_2=\text{C} <$  polimerizables y, por lo menos, otra agrupación polimerizable, no estando conjugados entre sí los enlaces insaturados de dicha agrupación polimerizable.

Cuando se halla presente un monómero reticulante opcional éste sirve para proporcionar un control particular de la reología del mucílago. Cuando no se halla pre



- sente reticulador los agentes espesantes que contienen menos del 20-30% en peso de éster de acrilato forman con frecuencia soluciones que son de naturaleza fibrosa antes de adicionarse una sal, pero que se vuelven deseablemente suaves y de aspecto mantecoso después de la adición de sal. Una solución o mucílago de un espesante reticulado de este invento que contiene un nivel apropiado de acrilato o metacrilato de alquilo de cadena larga es normalmente mantecosa en su aspecto inicial y mantiene una viscosidad de la solución más constante cuando se adiciona sal a la solución en cantidades crecientes que los materiales del arte anterior.
- 5.
- 10.

- Se obtienen polímero carboxílicos altamente útiles cuando se copolimeriza un monómero acrílico tal como el ácido acrílico, ácido maleico o anhídrico maleico y similares, con ciertas proporciones de ésteres acrílicos que tienen grupos alifáticos de cadena larga (de 10 a 30 átomos de carbono) y, opcionalmente, con un agente reticulante que comprende un compuesto polimerizable que contiene una agrupación  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  polimerizable y, por lo menos, otra agrupación polimerizable, no estando conjugados dichos grupos entre sí. Estos reticuladores se tipifican por medio del alil-acrilato, metalil-metacrilato, dialil-malonato, diviniléter, diacrilato de glicol (etilen-diacrilato), gliceril-triacrilato y divinil-benceno.
- 15.
- 20.
- 25.

Un material reticulante útil es un polialquénil-poliéter de un alcohol polihídrico que contiene mas de una agrupación de alquéniléter por molécula, conteniendo el alcohol polihídrico principal por lo menos 4 átomos de



carbono y, por lo menos, tres grupos hidroxílicos, tipificado por polialil-sacarosa.

- En los sistemas acuosos en donde debe mantenerse una viscosidad relativamente constante cuando la cantidad de una sal inorgánica adicionada al sistema se aumenta de alrededor de 0,05 a alrededor de 3,0% en peso, es por lo general beneficioso la presencia de un monómero reticulante. La presencia del material reticulante en estas soluciones mantiene la textura de la solución. Esto es particularmente importante en aplicaciones farmacéuticas y cosméticas. Algunas soluciones acuosas espesadas son de naturaleza, aspecto y tacto fibroso. Esta textura puede cambiarse a una consistencia mantecosa o suave más deseable cuando se adiciona una sal. La textura suave puede obtenerse usualmente en un principio y puede mantenerse fácilmente mediante la adición de sal cuando se halla presente un monómero de reticulación.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los monómeros reticulantes en las composiciones espesantes de este invento no se precisan ni se prefieren cuando el copolímero neutralizado debe utilizarse para espesar un sistema acuoso que contiene inicialmente iones de sal (estando presente la sal a un nivel de 0,5 - 5 % en peso en la solución). Las salmueras que se encuentran en la perforación de pozos de petróleo son ejemplos de esta situación.
- 20.
- 25.

Muchas de las composiciones de este invento son superiores a la goma de tragacanto, goma Karaya y otras sustancias gomosas más o menos insolubles que se encuentran en estado natural utilizadas como agentes incorpo -



5. rantes o de suspensión. Los polímeros de elevada intumescencia de este invento son útiles en la preparación de diversos materiales mucilaginosos o coloidal gelosos, tales como dentífricos, gelatinas quirúrgicas, cremas, ungüentos, y espesantes de pastas de impresión. Son prometedores como espumantes y estabilizadores de espuma y como agentes emulgentes para composiciones de combinación de agua-disolvente. También encuentran utilidad en bajas concentraciones en peso como agentes para el tratamiento de aguas residuales, aguas refrigerantes y aguas de caldera. En las soluciones de detergente líquido los copolímeros sirven como agentes clarificantes o solubilizantes así como espesantes.
- 10.

15. La producción de los polímeros de este invento utiliza una mezcla monomérica que contiene dos ingredientes monoméricos esenciales, cada uno en ciertas proporciones, siendo uno un ácido carboxílico olefinicamente insaturado y monomérico y el otro un éster acrílico que tiene un grupo alifático de cadena larga. Opcionalmente se incluye en
20. la mezcla monomérica un monómero reticulante, por ejemplo, alil-sacarosa.

25. Los monómeros carboxílicos útiles en la producción de los polímeros de este invento son los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados que contienen, por lo menos, un doble enlace olefínico carbono a carbono activado y, por lo menos, un grupo carboxílico, o sea, un ácido que contiene un doble enlace olefínico que actúa fácilmente en la polimerización debido a su presencia en la molécula/ya sea en la posición alfa-beta con respecto a un

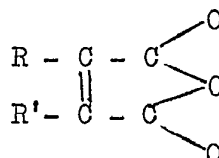


- grupo carboxílico,  $-\overset{1}{C}=\overset{1}{C}-COOH$ , o como parte de una agrupación metilénica terminal,  $CH_2=C <$ . En los ácidos alfa-beta la estrecha proximidad del grupo carboxílico fuertemente polar a los átomos de carbono de doble enlace ofrece una influencia de fuerte activación que hace resulten muy fácilmente polimerizables las substancias que contienen esta estructura. La presencia de una agrupación metilénica terminal en un monómero carboxílico hace que este tipo de compuesto sea mucho más fácilmente polimerizable que cuando el doble enlace forma un intermediario en la estructura de carbono. Los ácidos olefinicamente insaturados de esta clase incluyen materiales ampliamente divergentes como el ácido acrílico, por ejemplo, el propio ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido alfa-cloro-acrílico, el ácido alfa-ciano-acrílico, el ácido beta-metil-acrílico (el ácido crotónico), el ácido alfa-fenil-acrílico, el ácido beta-acríloxi-propiónico, el ácido sórbico, el ácido p-cloro-cinámico, el ácido beta-estiril-acrílico (1-carboxi-4-fenil-butadien-1,3), el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido mesacónico, el ácido glutacónico, el ácido aconítico, el ácido maleico, el ácido fumárico, y tricarboxietileno. El termino "ácido carboxílico", tal como aquí se utiliza, incluye los ácidos policarboxílicos y los anhídridos de ácido tales como el anhídrido maleico, en donde el grupo anhídrico se forma mediante la eliminación de una molécula de agua a partir de dos grupos carboxílicos situados en la misma molécula de ácido policarboxílico. Los anhídridos de los tipos formados por la eliminación de agua de dos o más moléculas



de los mismos ácidos insaturados o diferentes, tal como el anhídrido acrílico, no se incluyen debido a la fuerte tendencia de sus polímeros a hidrolizarse en agua y álcali. El anhídrido maleico y los otros anhídridos de ácido útiles aquí tienen la estructura general

5.



en la que

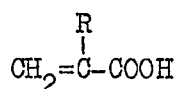
10.

R y R' se eligen del grupo constituido por hidrógeno, grupos de halógeno, cianógeno (-C≡N), hidroxilo, lactama y lactona y grupos de alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y cicloalquilo, tales como metilo, etilo, propilo, octilo, decilo, fenilo, toluilo, xililo, bencilo, ciclohexilo y similares.

15.

Los monómeros carboxílicos preferidos utilizables en este invento son los ácidos acrílicos monoclefínicos que tienen la estructura general

20.



en donde

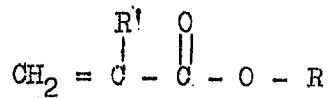
25.

R es un substituyente elegido de la clase constituida por hidrógeno, grupos de halógeno, hidroxilo, lactona, lactama y cianógeno (-C≡N), radicales alquílicos monovalentes, radicales alcarílicos monovalentes y radicales cicloalifáticos monovalentes. De esta clase el propio ácido acrílico es el más preferido debido a que su coste



es generalmente inferior, se obtiene fácilmente y es apropiado para formar polímeros superiores. Otro monómero carboxílico particularmente preferido es el anhídrido maleico.

5. Los monómeros de éster acrílico preferidos que tienen grupos alifáticos de cadena larga son los derivados de ácido acrílico representados por la fórmula



10.

en la que

R es un miembro de la clase constituida por grupos alquílicos que tienen de 10 a 30 átomos de carbono, de preferencia de 12 a 22 átomos de carbono y

15.

R' es hidrógeno o un grupo metílico.

Los ésteres acrílicos de alquilo superior representativos son el acrilato de decilo, el acrilato de laurilo, el acrilato de estearilo, el acrilato de benilo, y acrilato de melisilo y los metacrilatos correspondientes. Las mezclas de dos o tres o más ésteres acrílicos de cadena larga pueden polimerizarse con éxito con uno de los monómeros carboxílicos para proporcionar resinas espesantes útiles de este invento.

20.

25.

El monómero de reticulación preferido, cuando se utiliza, es un polialquenil-poliéter que tiene más de una agrupación de alquenil-éter por molécula. Los más útiles poseen grupos alquenílicos en donde se halla presente un doble enlace unido a una agrupación metilénica terminal,  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ . Estos se obtienen mediante la ete-



- rificación de un alcohol polihídrico que contiene, por lo menos, 4 átomos de carbono y, por lo menos, 3 grupos hidroxílicos. Los compuestos de esta clase pueden producirse haciendo reaccionar un haluro de alqueniolo, tal como
5. cloruro de alilo o bromuro de alilo con una solución acuosa fuertemente alcalina de uno o más alcoholes polihídricos. El producto de una de estas reacciones es, normalmente, una mezcla compleja de poliéteres con un número variable de grupos etéreos sobre cada molécula. Por consiguiente, el análisis de estos materiales revela única-
  10. mente el número medio de agrupaciones etéreas en cada molécula. La eficacia del agente de reticulación de poliéter aumenta con el número de grupos potencialmente polimerizables en la molécula. Se prefiere utilizar poliéteres que contienen una media de dos o más agrupaciones de alqueniólter por molécula.
  - 15.

- En la mezcla monomérica los dos materiales esencialmente monoméricos deben estar presentes en ciertas proporciones, si bien las proporciones exactas varían considerablemente según sean las características deseadas del polímero. Las mezclas monoméricas de dos componentes del monómero carboxílico y el monómero de éster acrílico de cadena larga contienen, de preferencia, del
20. 95 al 50% en peso de monómero carboxílico y del 5 al 50% en peso de monómero de éster acrílico.
  - 25.

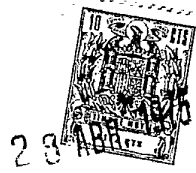
Cuando se halla presente el agente de reticulación opcional se utilizan mezclas poliméricas que contienen de alrededor del 0,1% a alrededor del 4% en peso de monómero de reticulación basado en el total de monómero



2015

- de ácido carboxílico más el monómero de éster de alquil-acrilato de cadena larga, de preferencia de 0,2% a 1,0% en peso basado en la mezcla total. Con una cantidad tan reducida como del 0,2 % al 0,5 % en peso del reticulador se producen polímeros que contienen menos del 5% al 10% en peso de material extraíble por agua. Cuando se utiliza del 0,1 % al 4,0% en peso del monómero de reticulación, más preferentemente del 0,20 al 1,0% en peso, se obtienen polímeros acuoinsolubles, especialmente con ácidos acrílicos, que son extremadamente acuosensibles, especialmente en forma de sus sales monovalentes y se entumescen de gran manera con la absorción de cientos de veces su propio peso de agua cuando se neutralizan con una base. Cuando se copolimeriza del 0,1 al 6,0%, más preferentemente del 0,20 al 2,5% del monómero de reticulación con anhídrido maleico se obtienen también polímeros de elevada intumescencia. En estos interpolímeros el monómero o monómeros carboxílicos no deben ser inferiores al 50% del total de la mezcla monomérica. De mezclas monoméricas constituidas por el 60 % al 95 % de un monómero carboxílico tal como ácido acrílico, del 39,9 % al 4% en peso de un éster acrílico de cadena larga tal como acrilato de laurilo y del 0,1% al 6% de monómero reticulante tal como polialil-sacarosa pueden obtenerse tres interpolímeros componentes, siendo el total de partes en peso igual a 100.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Para utilizarse en calidad de gomas artificiales reticuladas e intumescientes por agua se prefieren los tripolímeros que resultan de la polimerización de mezclas monoméricas que contienen, respectivamente, del 70% al



95% en peso de ácido acrílico, del 4% al 29,5% de un segundo monómero tal como acrilato de laurilo o acrilato de estearilo y del 0,5 % al 1,0% en peso de un reticulante tal como un poliéter de polialililo. Debe hacerse constar que en las proporciones antes expuestas, cuando se utiliza una cantidad máxima de dos de los monómeros debe utilizarse algo menos de la cantidad máxima del tercer monómero.

Los polímeros de este invento se obtienen, de preferencia, mediante polimerización en un diluyente inerte que tiene alguna actividad solubilizante sobre uno o más de los ingredientes monoméricos pero sustancialmente ninguna sobre el polímero resultante. La polimerización en masa puede utilizarse, pero no se prefiere debido a la dificultad de elaboración de las masas poliméricas sólidas obtenidas. Resulta útil la polimerización en un medio acuoso que contiene un peroxígeno de catalizador de radical libre acuoso soluble, obteniéndose el producto en forma de un precipitado granular o en forma de un gel altamente intumesciente, cualquiera de los cuales puede utilizarse directamente o subdividirse fácilmente luego y secarse. Es más preferida la polimerización de un líquido orgánico que sea un disolvente para los monómeros pero que no sea disolvente para el polímero, o en una mezcla de dichos disolventes, en presencia de un catalizador soluble en disolvente, debido a que el producto se obtiene normalmente en forma de un precipitado friable muy fino y con frecuencia esponjoso que, después de eliminar el disolvente, raramente requiere molturación u otro tratamiento



adicional antes del uso.

Los disolventes apropiados para este último método incluyen el benceno, el xileno, la tetralina, el hexano, el heptano, el tetracloruro de carbono, el cloruro de metilo, el cloruro de etilo, el boro-tricloro-metano, el dimetilcarbonato, el dietilcarbonato, el dicloruro de etileno y las mezclas de éstos y otros disolventes.

La polimerización en el medio disolvente se lleva a cabo en presencia de un catalizador de radical libre en un recipiente cerrado, en atmósfera inerte y bajo presión autógena o presión inducida artificialmente o en un recipiente abierto bajo reflujo a la presión atmosférica. La temperatura de la polimerización puede variar entre 0° C y 100°C, dependiendo en gran medida del peso molecular deseado en el polímero. La polimerización bajo reflujo a 50°-90°C bajo presión atmosférica utilizando un catalizador de radical libre es generalmente efectiva para obtener un rendimiento de polímero del 75% al 100% en menos de 10 horas. Los catalizadores apropiados incluyen los compuestos de peroxígeno tales como los persulfatos de sodio, potasio y amonio, peróxido de caprililo, peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, peróxido de pelargonilo, hidroperóxido de cumeno, diperftalato de butilo terciario, perbenzoato de butilo terciario, peracetato sódico, percarbonato sódico y similares, así como azo-diisobutiril-nitrilo que a continuación se denominará azoiso butironitrilo. Otros catalizadores apropiados son los llamados "redox" y los sistemas catalíticos activados de metal pesado. Estos polímeros generalmente no obtienen sus



- propiedades máximas en agua hasta que se convierten en una sal parcial alcalina, amónica o amínica. El agente neutralizante es, de preferencia, un álcali monovalente tal como el hidróxido sódico, potasio-lítico o amónico o sus carbonatos y bicarbonatos, o las mezclas de éstos y también las bases amínicas que no poseen más de un grupo amínico primario o secundario. Las bases polivalentes tales como el hidróxido cálcico tienen, usualmente, una actividad desintumescente sobre los polímeros acuo-intumescentes y sus sales, aunque su intumescencia absoluta, a pesar de la presencia de estos iones de metal polivalente, es superior a la de los materiales gomosos que se encuentran en estado natural, como es la goma de tragacanto y similares en presencia de los mismos agentes desintumescentes.
- 5.
- 10.
- 15.

Los copolímeros se evalúan como espesantes o mejoradores de la viscosidad mezclando el copolímero con una base (típicamente trietilamina). El copolímero neutralizado se disuelve en agua. Luego se miden las viscosidades de solución con un viscómetro Brookfield modelo RVT. La influencia de las sales, tales como el cloruro sódico, sobre las viscosidades de estas soluciones se observa midiendo la viscosidad sobre la adición de cantidades en aumento de sal a las soluciones.

20.

A continuación se describirá más ampliamente el invento en los ejemplos específicos que siguen, cuya finalidad es solo ilustrativa, de la preparación de diversos tipos de polímeros utilizando diversas proporciones de monómeros, medios de polimerización, temperaturas,

25.



25 1977 1978

etc. y los efectos de estos polímeros sobre la viscosidad de las soluciones acuosas.

EJEMPLO 1

Se llevó a cabo una serie de polimerizaciones por partidas de ácido acrílico y acrilato de estearilo en benceno a 65° C. utilizando como iniciador peróxido de caprililo. Las reacciones se efectuaron en botellas de vidrio con tapón corona de 12 onzas bajo nitrógeno seco. Los polímeros, insolubles en benceno, se separaron mediante centrifugación y se secaron en una estufa de vacío a 55°C.

El contenido porcentual en peso de acrilato de estearilo de los copolímeros y el aspecto de las soluciones de 0,5 gramo de copolímero, 1 cc de trietilamina y 100 cc de agua destilada fué el siguiente:

15. TABLA I

Polímero	Acrilato de estearilo en % en peso	Aspecto de la solución sin adición de sal	Ninguno	Viscosidad Brookfield-cps.			
				Sal adicionada - gramos			
				0,05	0,1	0,2	0,3
20. A	8,3	uniforme y líquida	100	-	-	-	-
B	11,6	ligeramente lechosa, muy fibrosa	1550	850	800	1750	2650
C	15,1	ligeramente lechosa, muy fibrosa	5750	3800	5750	9350	8800
D	21,9	lechosa, muy fibrosa, ligeramente granular	7800	10450	12150	13500	12050
25. E	24,1	lechosa, descolorida, muy fibrosa, algo granular	7700	12800	13000	14500	10250
F	25,8	lechosa, fibrosa, granular	7650	10900	11950	8950	5450
Con tról	±		42250	18500	9250	2950	1400



\* - Copolímero de ácido acrílico (98,5% en peso) y alil-sacarosa (1,5% en peso) índice de intumescencia 600.

5. Los datos demuestran que aumenta la viscosidad de la solución copolimérica hasta un máximo a medida que aumenta el contenido de acrilato de estearilo del copolímero. La respuesta de las soluciones con respecto a la pérdida o aumento de la viscosidad cuando se adiciona una sal depende del contenido de acrilato de estearilo del copolímero utilizado. El espesador de agua tesgigo del arte anterior exhibe una viscosidad mayor inicial en solución, pero su viscosidad desciende drásticamente a medida que aumenta la adición de sal.

15. Una solución testigo con solo 0,2 partes presentes de sal exhibe una viscosidad totalmente insatisfactoria de 2950 cps mientras que los copolímeros del invento mantienen viscosidades de hasta 14.500 cps. con el mismo nivel de sal presente. Algunas de las soluciones que son de naturaleza fibrosa antes de la adición de sal se vuelven de naturaleza más gelatinosa o mantecosa a medida que aumentan las adiciones de sal. Este cambio indica que la sal puede utilizarse en conexión con los polímeros del invento no solo para controlar la viscosidad de la solución como tal, sino también para controlar la consistencia del sistema acuoso.

#### EJEMPLO 2

Utilizando el procedimiento del ejemplo 1 se lleva a cabo una serie de copolímeros de ácido acrílico-metacrilato de estearilo y se evalúan, cuyos resultados se expo-



nen en la Tabla 2.

TABLA 2

5.	Polí- mero	Meta- crila- to de estea- rilo% peso	Aspecto de la solu- ción sin adición de sal	Ningu- no	Viscosidad Brookfield-cps			
					Sal adicionada - gramos			
					0,05	0,1	0,2	0,3
	A	4,4	límpida, fibrosa	200	-	-	-	-
	B	12,0	límpida, muy fibrosa	5600	3700	3350	7500	12300
	C	18,5	límpida, muy fibro- sa, ligeramente granular	8500	7100	9400	17900	16050
10.	D	26,7	límpida, fibrosa, algo granular	3150	6250	7450	11250	8850
	E	33,4	límpida, granular, no tan fibrosa, más mantecosa	1400	2150	3700	4250	3500
	Testigo ±			42280	18500	9250	2450	1400

15.

± - Copolímero de ácido acrílico (98,5 % en peso ) y alil-sacarosa (1,5 % en peso) índice de intumescencia 600.

20.

Los datos demuestran que la viscosidad de la solución se eleva hasta un máximo, descendiendo luego a medida que aumenta el porcentaje en peso de metacrilato de estearilo. La resistencia a la caída de la viscosidad se eleva también cuanto aumenta la cantidad de sal hasta un máximo y luego declina a medida que aumenta el porcentaje en peso de metacrilato de estearilo. El porcentaje en peso óptimo del metacrilato de estearilo se determina mediante la concentración de las soluciones de sal que deben espesarse.

25.



De nuevo las soluciones testigo descienden a niveles insatisfactorios de viscosidad (por debajo de unos 3000 cps.) cuando se adiciona 0,2 partes de sal. Soluciones similares del invento exhiben viscosidades de hasta 17.900 cps.

5. Los copolímeros de ácido acrílico-metacrilato de estearilo neutralizados forman soluciones muy viscosas aún cuando se encuentran presentes en baja concentración en peso.

10. Es sorprendente hallar soluciones de este tipo que aumenten de viscosidad cuando se adiciona cloruro sódico.

15. Se obtuvieron resultados similares preparando una serie de copolímeros y soluciones de prueba como en el ejemplo 1, a excepción de que se utilizó acrilato de laurilo en vez de acrilato de estearilo.

### EJEMPLO 3

20. Utilizando el procedimiento del ejemplo 1, se prepararon dos series de terpolímeros de ácido acrílico-metacrilato de estearilo-polialil-sacarosa y se evaluaron exponiéndose los resultados en la Tabla 3. Las soluciones de prueba estuvieron constituidas por 1 gramo de polímero, 2 cc de trietilamina y 10 cc de agua. La primera serie de terpolímeros contuvo 0,5 % en peso de reticulante.

25. La segunda serie contuvo 1,0 % en peso de reticulantes.

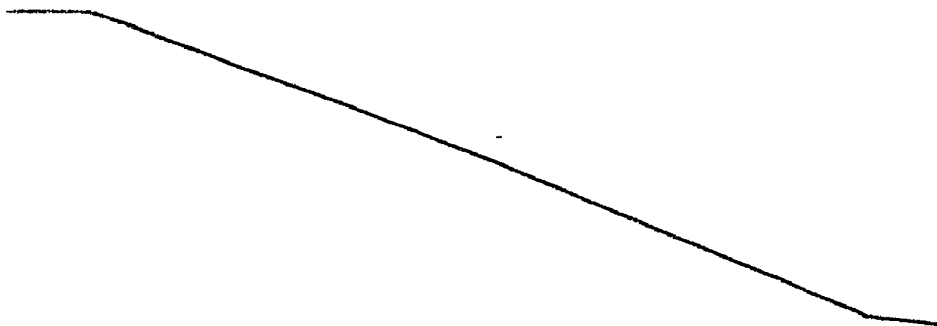




TABLA 3

Poli- mero	Acido acri- lico % en peso	Metaacri- lato de esteari- lo % en peso	Polialil sacarona % en peso	Viscosidad Brookfield - cps					
				Sal adicionada - gramos					
				Ninguno	0.2	0.4	0.6	0.8	2.0
A	94,56	4,94	0,5	22,400	14550	13150	15100	16400	12350
B	89,62	9,88	0,5	32900	30450	32900	36250	31500	6700
C	84,67	14,83	0,5	43650	41200	43000	38400	30600	1750
D	79,75	19,75	0,5	52500	47450	40750	23800	15050	600
E	99,5	0	0,5	20500	9800	7300	5350	4250	1800

E es un espesante testigo del arte anterior

TABLA 4

F	93,95	5,05	1,0	61800	33850	27400	22650	14700	6650
G	91,25	9,75	1,0	61000	45450	39400	30250	21500	2850
H	84,38	14,62	1,0	56600	57400	42900	25750	18350	1050
I	79,5	19,50	1,0	71200	50400	30700	15950	8000	<600
J	99	0	1,0	32850	18000	13100	10150	8300	3250

J es un espesante testigo del arte anterior



28

El aumento de la longitud de cadena del éster alquílico conduce al aumento de la viscosidad. Se produce un inesperado punto de descomposición en el aumento de la viscosidad entre cadenas de 8 y 10 átomos de carbono.

5. Los terpolímeros reticulados exhiben superiores viscosidades de soluciones que contienen sal que las soluciones que contienen espesantes de control de ácido carboxílico reticulado. Los terpolímeros que contienen reticulador al 1% proporcionan soluciones con viscosidades superiores a las de soluciones equivalentes que contienen solo el 0,5% de reticulador en el espesante.

Las soluciones exhiben mayor viscosidad cuanto aumenta el porcentaje en peso de éster de alquil-acrilato presente.

15. La respuesta de la solución o mucilago producido con respecto al aumento o pérdida de viscosidad cuando se adiciona una sal en cantidades crecientes depende del contenido de éster de acrilato de cadena larga del polímero y también del contenido de reticulante en el terpolímero.

20.

#### EJEMPLO 4

25. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 se prepararon una serie de polimerizaciones en donde 95 moles % de ácido acrílico se copolimerizó con 5 moles por cien de una serie de ésteres de alquil-acrilato de cadena larga en donde la longitud de cadena del éster alquílico estuvo comprometida entre 8 átomos de carbono (ejemplificativo del arte anterior) y 18 átomos de carbono. Las soluciones de un gramo de copolímero, 2 cc de trietil



amina y 100 cc de agua destilada exhiben las viscosidades que se exponen en la Tabla 4.

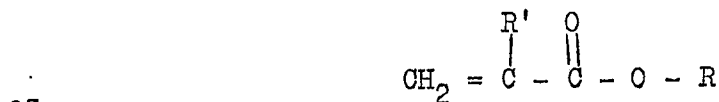
TABLA 4

	<u>Atomos de C en éster alquílico</u>	<u>Viscosidad</u>
5.	A 18 - octadecilo	45000
	B 16 - hexadecilo	26000
	C 12 - dodecilo	4500
	D 10 - decilo	1000
	E 8 - octilo	350
10.	F 6 - hexilo	250

REIVINDICACIONES

15. Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 485.125 del 2 de julio de 1974.

20. 1.- Procedimiento para la preparación de copolímeros de ácido carboxílico y ésteres acrílicos, aptos como agentes espesantes de soluciones acuosas, caracterizado por copolimerizarse una composición monomérica que comprende del 95 al 50% en peso de un monómero de ácido carboxílico y del 5 al 50% en peso de un monómero de éster acrílico de la fórmula



en la que

R es un miembro de la clase constituida por grupos alquílicos con 10 a 30 átomos de carbono y

R' se elige del grupo constituido por hidrógeno





y metilo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la composición monomérica, el citado monómero de ácido carboxílico se elige del grupo

5. constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico y ácido maleico.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante de su realización, el copolímero se constituye de un tripolímero resultante

10. de copolimerizar una composición monomérica que comprende del 60 al 95% en peso de un monómero de ácido carboxílico, del 4 al 39,9% en peso de un monómero de éster acrílico de la fórmula



en la que

R es un miembro de la clase constituida por grupos alquílicos con 10 a 30 átomos de carbono y

R' se elige del grupo constituido por hidrógeno y

20. metilo,

y 0,1 a 6,0% en peso de un monómero de reticulación polimerizable que contiene una agrupación  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  y, por lo menos, una agrupación polimerizable adicional, no estando conjugados los enlaces insaturados de dicha agrupación

25. polimerizable con respecto mutuo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en su realización, el citado monómero de reticulación es preferentemente un polialquénil-

poliéter de un alcohol polihídrico conteniendo más de una

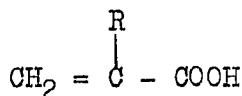


agrupación alqueniléter por molécula, conteniendo el alcohol polihídrico padre 4 átomos de carbono, por lo menos, y tres grupos hidroxílicos por lo menos.

5. 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque en una forma preferente de realización, se constituye en la polimerización un tripolímero de una composición monomérica que comprende ácido acrílico, un miembro elegido del grupo constituido por lauril-acrilato, estearil-acrilato y estearil-metacrilato y alrededor de 0,5 a 1,0% en peso de dichos monómeros de un monómero de reticulación que contiene la agrupación  $\text{CH}_2=\text{C} <$  y, por lo menos, otra agrupación polimerizable, no estando conjugados entre sí los enlaces insaturados de dicha agrupación polimerizable.

10. 15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque más preferentemente el citado monómero de reticulación utilizado en la polimerización es un poliéter monomérico de un oligosacárido en donde los hidroxilos que se modifican se eterifican con grupos alílicos, conteniendo dicho poliéter, por lo menos, dos grupos alílicos por molécula de oligosacárido.

20. 25. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en una forma particular de realización, se constituye un copolímero de un ácido acrílico, monomérico y monoolefínico de la estructura



en donde





5. R es un sustituyente elegido de la clase constituida por hidrógeno, cloro, bromo, hidroxilo y el grupo cianógeno (-C≡N), y un alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo monovalentes y radicales hidrocarburos cicloalifáticos, y de alrededor del 5,0% a alrededor del 50% en peso, basado en el total de monómeros, de un éster acrílico monomérico de la fórmula



en donde

R es un miembro de la clase constituida por grupos alquílicos con 10 a 30 átomos de carbono,  
 15. R' se elige del grupo constituido por hidrógeno y metilo.

8.- Procedimiento para la preparación de copolímeros de ácido carboxílico y ésteres acrílicos.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 ABR. 1975

p.a.

JAIMÉ ISERN  
P. R.

Firmado: JOSÉ L. MORA

MLA.

