

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)		
(22) FECHA DE PRESENTACION		
- 4 DIC. 1978		
= 5 MAR. 1979		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 27 54 058.5	5 Diciembre 1977	República Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS RETICULADOS

(71) SOLICITANTE (ES)
CASELLA AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim, Hanauer Landstrasse 526 República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Juliane Balzer, Dr.Friedrich Engelhardt, Dr.Joachim Ribka., Dr.Wolfram Schidlo.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de copolímeros reticulados cuyas cadenas de polímeros muestran la siguiente composición:

k - p moles-% de grupos de fórmula
$$-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{CONHR}^1}}{\text{CH}}-$$

5 p moles-% de grupos de fórmula
$$-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{COOM}}}{\text{CH}}-$$

0 hasta 45 moles-% de grupos de fórmula
$$-\underset{\substack{| \\ \text{H}}}{\text{CR}}^2-\underset{\substack{| \\ \text{X}}}{\text{CR}}^3 \quad \text{y}$$

0,1 hasta 20 moles-% de un reticulador, donde

R^1 en promedio estadístico se compone de 0 hasta 100 % de hidrógeno y de un 100 hasta 0 %, en cada caso referido a la proporción de

10 k - p, de moles-% de grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$,

R^2 y R^3 significan hidrógeno o uno de los restos R^2 y R^3 significa un grupo metilo, y el otro significa hidrógeno,

X significa ciano, carboxil, alcóxicarbonilo, alcanciloxi, alcancilamino, en caso dado cíclico, fenilo o trialcóxisililo,

15 M significa un catión de metal alcalino y

k está por el margen de 99,9 hasta 50,

p por el margen 5 hasta k,

por copolimerización de acrilamida, a continuación hidrólisis parcial alcalina y, en caso dado, metilolización, y a su empleo como agente

20 espesador en la estampación de textiles.

Ya se conoce la obtención de copolímeros reticulados por copolimerización de acrilamida con compuestos varias veces olefinicamente insaturados en solución acuosa. Los copolímeros reticulados así obtenidos son aún esponjables en agua, pero ya no son solubles.

25 Por la patente US 3 210 310, la patente francesa 1 411 944 se conoce la solidificación del fondo por copolimerización de soluciones acuosas de monómeros en la formación de fondo a solidificar.

Si se efectúa la copolimerización con las composiciones de monómeros conocidas por estas publicaciones y se aíslan los copolímeros reticulados así obtenidos, se obtienen unos productos pulverulentos que en agua muestran una capacidad de esponjamiento solo reducida.

También es ya conocida la obtención de copolímeros insolubles en agua, pero esponjables en agua, en forma sólida por polimerización de precipitación en disolventes orgánicos, empleándose como productos de partida:

- 10 a) compuestos que contienen, como mínimo, dos grupos polimerizables, olefinicamente insaturados, tales como, por ejemplo, etandiol-diacrilato ó divinilbenceno,
- b) compuestos polimerizables, hidrosolubles, tales como ácido acrílico o acrilamida y, en caso dado,
- 15 c) monómeros insolubles en agua, tales como metil-metacrilato ó estireno. Aquí se obtienen, sin embargo, unos polímeros no homogéneos que contienen partículas de distinta capacidad de esponjamiento. Por la patente alemana 1 042 233 se conocen copolímeros reticulados que
- 20 contienen copolimerizados como mínimo un 25 % en peso de un ácido carboxílico inferior, alifático, α , β -insaturado, o de un anhídrido de un ácido policarboxílico inferior, alifático, insaturado, un 0 hasta 75 % en peso de un monómero mono-olefínico distinto a éste y un 0,1 hasta 30 %, referido al peso del ácido carboxílico o bien anhídridos del ácido carboxílico, de un polivinil-, polialil- o policrotiléter
- 25 de un alcohol polivalente, como mínimo con 4 átomos de carbono y como mínimo 3 grupos OH en la molécula, cuyo éter muestra como mínimo 2 grupos de vinil-, alil- o crotiléter en la molécula.

Una gravosa desventaja de este conocido procedimiento consiste en que conduce solo a polímeros con grupos carboxilo libres.

30 Estos compuestos tienen, sin embargo, una capacidad ligadora de agua

solo limitada, es decir, una capacidad de esponjamiento relativamente reducida. Para obtener sustancias altamente esponjables es necesario macerar con alcali los polímeros obtenidos según el procedimiento conocido, que frecuentemente tienen una constitución tenaz en forma de caucho. Se obtiene así un gelatinado que mediante ulterior adición de agua se puede ajustar a la viscosidad deseada. Este laborioso proceso representa un considerable impedimento en el empleo de estos agentes espesadores conocidos. Otra dificultad en el empleo de los agentes espesadores conocidos consiste que, para que desarrollen su efecto máximo, no se deben transformar totalmente en las sales sino solamente en una fracción definida determinada. Aquí se presenta la dificultad considerable de que, al macerar, el alcali, que con respecto a los grupos carboxilo está presente en defecto, ha de difundir lentamente desde fuera hacia el interior de un polímero reticulado, previamente esponjado. Esto no solo exige un largo periodo de tiempo, sino que conduce también necesariamente a un grado de polimerización de la partícula del polímero desigual, esto es, decreciente desde fuera hacia dentro. Tiene esto como consecuencia que la esponjabilidad no sea óptima y que los espesamientos obtenidos con estos productos tengan una estructura granulosa desigual. También el efecto espesador mismo de los productos conocidos es desigual y relativamente reducido debido a las dificultades técnicas de aplicación. Aparte de las desventajas técnicas de aplicación de los copolímeros reticulados, obtenibles según la patente alemana 1 042 233, el mismo procedimiento de obtención presenta defectos y dificultades técnicas de procedimiento que, especialmente en su realización en escala industrial, presenta momentos de peligro y que pueden conducir a averías. El conocido procedimiento solo se puede realizar, debido al empleo de ácido acrílico monómero en la copolimerización, en hidrocarburos de punto de ebullición relativamente bajo que, como es sabido, tienen un punto de inflamación muy bajo y, por lo tan-

to en la industria no se emplean con agrado como disolventes. Además, en la polimerización se obtienen frecuentemente unos polímeros de granulometría muy fina, casi como lodo, cuya filtración no se logra siempre en forma llana pues, frecuentemente, atascan los poros de los filtros y con ello dan origen a perturbaciones en el desarrollo de la producción.

Se ha descubierto ahora que se pueden evitar las dificultades de los procedimientos de obtención conocidos y, además obtener unos productos que se pueden emplear sin dificultad alguna, y que con respecto a los efectos y la calidad de los espesamientos obtenidos son considerablemente superiores a los productos hasta ahora conocidos si los copolímeros reticulados, cuyas cadenas de polímeros muestran la siguiente composición:

k - p moles-% de grupos de fórmula
$$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH} \\ | \\ \text{CONHR}^1 \end{array}$$

p moles-% de grupos de fórmula
$$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{COOM} \end{array}$$

0 hasta 45 moles-% de grupos de fórmula
$$\begin{array}{c} -\text{CR}^2-\text{CR}^3 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array} \quad \text{y}$$

0,1 hasta 20 moles-% de un reticulador, donde

R^1 en promedio estadístico se compone en un 0 hasta 100 % de hidrógeno y en un 100 hasta 0 %, en cada caso referido a la proporción de k - p, de moles-% de grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$,

R^2 y R^3 significan hidrógeno, ó uno de los restos R^2 y R^3 significa un grupo metilo, y el otro significa hidrógeno,

X significa ciano, carboxil, alcóxicarbonilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxil, alcóxicarbonilo sustituido por $-\text{OH}$, con 2 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxil, alcóxiloxi con un total de 2 hasta 6 átomos de carbono, alcóxilamino con un total de 2 hasta

8 átomos de carbono que, siempre que tengan como mínimo 4 átomos de carbono, también pueden ser cíclicos y entonces forman un anillo

pirrolidona, piperidona o caprolactama, fenilo o trialcóxisi-

lilo con 1 hasta 2 átomos de carbono en los grupos alcoxi,

N significa un catión de metal alcalino y

k está por el margen 99,9 hasta 50,

p por el margen 5 hasta k

- 5 se preparan copolimerizando, referido a la cantidad total de moles de todos los monómeros, k moles-% de acrilamida, donde k tiene el significado arriba indicado, 0 hasta 45 moles-% de un compuesto de fórmula I



- 10 donde R^2 , R^3 y X tienen los significados indicados, y 0,1 hasta 20 moles-% de un reticulador en presencia de un iniciador radical en un alcohol miscible con agua, la dispersión de polímero obtenida se mezcla bajo los efectos de fuertes fuerzas de cizallamiento con p moles-% de un hidróxido alcalino de fórmula MOH, donde p tiene el significado
- 15 arriba indicado, y se calienta a 30 hasta 150°C hasta saponificar p-moles-% de grupos amida a grupos -COOM, y el copolímero obtenido o bien se aísla o, después de retirar el amoniaco, se metiloliza en un alcohol inferior con 0 hasta (k-p) moles-% de paraformaldehido, donde k y p tienen los significados arriba indicados, a temperaturas entre
- 20 10°C y el punto de ebullición del alcohol inferior empleado.

Ejemplos de los compuestos de fórmula I, que se pueden emplear simultáneamente en la copolimerización de la presente invención, son:

- 25 acrilonitrilo, metacrilonitrilo, nitrilo de ácido crotónico, acrilato de metilo, de etilo, de β -hidroxietilo, de propilo, de β -hidroxipropilo, de isopropilo, de n-butilo, de isobutilo, de sec.butilo, de terc.butilo, de pentilo, de hexilo, de 2-etilhexilo; metacrilato de metilo,

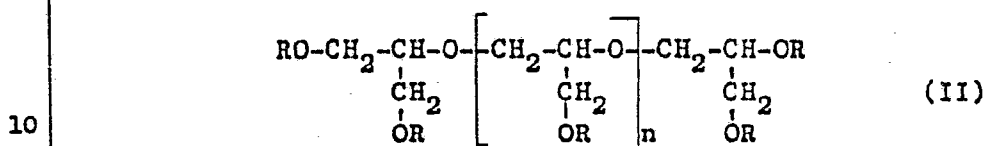
de etilo, de β -hidroxietilo, de propilo, de β -hidroxipropilo, de isopropilo, de n-butilo, de isobutilo, de sec.butilo, de terc.butilo, de pentilo, de hexilo, de 2-etilhexilo; crotonato de metilo, de etilo, de propilo, de isopropilo, de n-butilo, de 2-etilhexilo; acetato de
 5 vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, capronato de vinilo, (Δ 1,2)-acetato, -propionato, -butirato de 3-alilo; N-vinilacetamida, -propionamida, -butiramida; N-vinil-pirrolidona, -piperidona, -caprolactama; N-(Δ 1,2)alil-(3)-acetamida, -pirrolidona, -piperidona, -caprolactama; estireno, trimetoxisilietileno, trietoxisilietileno, 1- ó
 10 3-trimetoxi-silil-propileno(Δ 1,2), 1- ó 3-trietoxisilil-propileno(Δ 1,2), ácido acrílico.

Siempre que en la copolimerización se empleen simultáneamente los compuestos de fórmula I tendrán preferencia aquellos en los cuales R^2 significa hidrógeno, R^3 significa hidrógeno o metilo
 15 y X significa ciano, alcóxicarbonilo con 1 - 8 átomos de carbono, cuyo resto alcóxi puede estar además sustituido por -OH, acetoxi, N-pirrolidonilo, fenilo o trietoxisililo.

Teniendo en consideración las propiedades técnicas de aplicación al ser empleados como espesadores en la estampación de pigmentos, así como considerando el precio de los productos, tiene preferencia emplear simultáneamente en la copolimerización como máximo
 20 un 20 %, especialmente, sin embargo, ninguno de los compuestos de fórmula I.

Otro grupo preferente de copolímeros reticulados obtenibles según la presente invención, se caracteriza porque p presenta un valor de 30 hasta 70, es decir, que los polímeros, referido al número de moles totales de monómeros copolimerizados, contienen 30 hasta 70 moles-% de grupos -COOM. Tales copolímeros según la presente invención, preferentes, se destacan por un efecto espesador óptimo con, simultáneamente, una sensibilidad mínima a los electrolitos.
 30

Como reticulador se emplean en la copolimerización de la presente invención compuestos varias veces olefinicamente insaturados, tales como, por ejemplo, divinilbenceno, tetraaliloxietano, dialiléter, aliléteres de componentes alcohol polifuncionales, tales como, por ejemplo, di- y tri-alil-glicerinéter, así como los aliléteres que se derivan de alcoholes de la serie azucar, tal como de la eritrita, penta-eritrita, arabita, manita, sorbita o de la glucosa. Han demostrado ser especialmente adecuados los poliglicerinpoli-alil- y -poli metaliléteres de fórmula general II



donde n representa un número de 0 hasta 30, preferentemente 1 hasta 10, y R significa en un 70 - 5 % hidrógeno y en un 95 - 30 % grupos de fórmulas $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ó $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Tales poliglicerinpoli-alil- ó bien -polimetaliléteres se obtienen en forma conocida por reacción de poliglicerinas - obtenidas, por ejemplo, por policondensación de cloruro glicídico - con cloruro alílico o cloruro metálico.

La copolimerización de la acrilamida del compuesto de fórmula I y del reticulador se efectúa en un alcohol hidrosoluble con 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, preferentemente en terc.butanol, como disolvente.

El contenido de agua en los alcoholes inferiores empleados como disolvente, no debiera superar un 10 % en peso, ya que entonces se puede presentar una formación de grumos durante la polimerización. Preferentemente se trabaja con un contenido de agua de un 0 - 5 %.

La cantidad del disolvente a emplear depende hasta un cierto grado de la clase de los comonomeros empleados.

Por regla general se emplean por 100 g de monómeros en total 200 hasta 1000 g del disolvente.

5 Como es usual, la polimerización se efectúa en una atmósfera de gas protector, preferentemente bajo nitrógeno. La temperatura de polimerización se encuentra entre 20 hasta 120°C, preferentemente 40 hasta 80°C.

10 Para iniciar la polimerización se pueden emplear los iniciadores de polimerización usuales, por ejemplo, peróxidos orgánicos, tales como peróxido benzoílico, hidroperóxido terc.butílico, peróxido metil-etil-cetónico, hidroperóxido comólico, También se pueden emplear con éxito los compuestos azoicos, tales como azo-di-isobutiro-nitrilo. Han demostrado ser ventajosos, ante todo, los sistemas Redox que como componente reductor contienen ácidos sulfínicos alifáticos y aromáticos, tales como ácido bencenosulfínico y ácido toluenosulfínico, o los derivados de estos ácidos, tales como por ejemplo
15 los productos de adición según Mannich de ácidos sulfínicos, aldehídos y compuestos amino, tal y como se describen en la patente alemana 1 301 566. Por 100 g de monómeros en total se emplean por regla general 0,05 hasta 2 g del iniciador de la polimerización.

20 Al realizar la copolimerización en la forma descrita se obtienen unas pastas de polímero de buena agitación, que son, sin más, adecuadas para la reacción a continuación con hidróxidos alcalinos. Naturalmente también es posible aislar intermediariamente el copolímero obtenido, por ejemplo, por succión y lavado con el disolvente empleado.
25

La pasta de polímero obtenida en la polimerización, que por regla general presenta una constitución ligeramente granulada, se somete primeramente en un aparato adecuado a fuertes solicitudes de cizallamiento, por ejemplo, por agitación con un agitador rápido
30 (Ultra-Turrax) ó molturación en un molino PUC hasta alcanzar un com-

portamiento de fluidez de la suspensión totalmente igualado, después se agrega la cantidad deseada del hidróxido alcalino manteniendo una fuerte agitación ulterior y donde, según el grupo mezclador o bien molturador empleado, puede ser necesaria la adición ulterior de 0 hasta 200 cc del disolvente empleado, referido a 100 g de copolímero.

La mezcla obtenida en la forma descrita de la dispersión del polímerizado con el hidróxido metálico se calienta a continuación bajo agitación a 30 hasta 150°C hasta alcanzar el grado de saponificación deseado.

Para la obtención de un copolímero con p moles-% de grupos COOM se emplean para la saponificación también p moles-% del hidróxido alcalino. La temperatura de saponificación preferente se encuentra entre 50 y 100°C.

Especialmente ventajoso es realizar la saponificación a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción en un refrigerador de reflujo.

El hidróxido de metal alcalino se agrega a la dispersión del copolímero convenientemente en forma finamente molturada.

Como hidróxidos alcalinos tienen preferencia el hidróxido sódico y el hidróxido potásico.

Bajo estas condiciones de reacción dura la saponificación aproximadamente 1 hasta 6 horas.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar, en principio, también sin la aplicación de altas solicitudes de cizallamiento sobre la dispersión del copolimerizado antes o durante la adición del alcali. El trabajar bajo los efectos de las fuerzas de cizallamiento es sin embargo especialmente preferente, ya que los productos obtenidos según esta forma de ejecución no solo dan unos espesamientos esencialmente mas homogéneos, sino también son aproximadamente diez veces mas eficaces que los productos obtenidos sin el em-

pleo de altas fuerzas de cizallamiento.

Este efecto del empleo de altas fuerzas de cizallamiento en la obtención según la presente invención de los copolímeros resulta sorprendente ya que es conocido que el efecto de altas fuerzas de cizallamiento sobre las poliacrilamidas conduce a una degradación a saltos del peso molecular medio y con ello produce un drástico retroceso de la viscosidad (véase, por ejemplo, Bestul, Journal of Chemical Physics, tomo 24, páginas 1196 hasta 1201, Journal of Applied Physics, tomo 25, páginas 1069 hasta 1074).

El hecho imprevisible y sorprendente de que el trabajar bajo los efectos de altas fuerzas de cizallamiento en el procedimiento según la presente invención conduce a productos con propiedades drásticamente mejoradas, implica el valor especial de esta medida de procedimiento preferente.

Si se han de obtener copolímeros reticulados según la presente invención, donde los grupos R^1 existentes signifiquen en un 100 % hidrógeno, entonces se aísla el copolímero, después de terminar la reacción de saponización, bien por evaporación del disolvente empleado o por succión de la dispersión y lavado a continuación con el disolvente empleado o un alcohol inferior mas fácilmente volátil, y se seca, preferentemente en vacío, a 40 hasta 80°C. De esta manera se obtiene un copolímero finamente pulverulento de la composición arriba indicada, que se puede emplear directamente como agente espesador. Para ello solo es necesario introducir y agitar la cantidad de polvo deseada en la cantidad de agua necesaria. Se obtienen unas soluciones o gelatinas altamente viscosas, claras como el vidrio, totalmente homogéneas, que son en alto grado estables de forma.

Para la obtención de copolímeros reticulados según la presente invención, donde R en promedio estadístico significa en un cierto porcentaje el grupo metilol, es decir, copolímeros cuyos grupos

amida están total o parcialmente metilolizados, se reaccionan los copolímeros obtenidos después de la saponificación en un alcohol hidrosoluble de 1 - 4 átomos de carbono con la cantidad de paraformaldehído correspondiente al grado de metilolización deseado. Para esta reacción se pueden emplear los copolímeros obtenidos según la presente invención aislados después de la saponificación. Para esta finalidad estos se suspenden en 3 hasta 10 veces su cantidad en peso del alcohol empleado como disolvente, se mezcla con la cantidad de paraformaldehído calculada y la mezcla se metiloliza a una temperatura entre 10°C y el punto de ebullición del alcohol empleado como disolvente.

En el caso de que se hayan de obtener copolímeros según la presente invención donde los grupos R^1 existentes sean en un 100 % $-CH_2OH$, es decir, que todos los grupos de carbonamida disponibles se hayan de metilolizar, se puede emplear también un exceso de paraformaldehído de hasta un 20 %.

La duración de la reacción depende aquí de la temperatura de reacción y, por lo tanto, para lograr unos tiempos de reacción económicos, es preferible realizar la metilolización a temperaturas entre 40°C y el punto de ebullición del disolvente, especialmente a 50 - 60°C.

Para la obtención de los copolímeros metilolizados según la presente invención, sin embargo, no es en forma alguna necesario aislar los copolímeros después de la saponificación, más bien se pueden seguir elaborando directamente las dispersiones de polimerizado obtenidas en la saponificación, si se cuida de retirar de la mezcla de reacción el amoníaco que se forma en la saponificación. Esto se puede efectuar en el caso más sencillo por separación por destilación de una parte del alcohol empleado como disolvente. Un espesamiento demasiado grande de la dispersión del polímero se puede evitar mediante adición de disolvente fresco, pero también se puede completar la ex-

pulsión del amoniaco volviendo a agregar de nuevo, o varias veces, disolvente fresco y separado por destilación.

Una forma de realización, asimismo muy conveniente, de la metilolización consiste en dejar reaccionar la mezcla de reacción después de la adición del paraformaldehído durante la noche a temperatura ambiente.

Según el procedimiento de la presente invención se obtienen copolímeros reticulados cuyas cadenas de polímeros tienen la siguiente composición:

10 k - p moles-% de grupos de fórmula $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CONHR}^1 \end{array}$

p moles-% de grupos de fórmula $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$

O hasta 45 moles-% de grupos de fórmula $\begin{array}{c} -\text{CR}^2-\text{CR}^3 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array}$ y

15 O,1 hasta 20 moles-% de un reticulador, donde R^1 en promedio estadístico se compone de 0 hasta 20% de hidrógeno y de un 100 hasta 80%, en cada caso referido a la proporción de k - p, de moles-% de grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$, R^2 y R^3 significan hidrógeno, o uno de los restos R^2 y R^3 significa un grupo metilo, el otro significa hidrógeno, X significa ciano, carboxil, alcocarbonilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxi, alcocarbonilo sustituido por $-\text{OH}$, con 2 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxi, alcanciloxi con un total de 2 hasta 6 átomos de carbono, alcancilamino con un total de 2 hasta 8 átomos de carbono que, siempre que tengan como mínimo 4 átomos de carbono también pueden ser cíclicos y entonces forman un anillo pirrolidona, piperidona o caprolactama, fenilo o trialcoxisililo con 1 hasta 2 átomos de carbono en los grupos alcoxi, M significan un catión de metal alcalino y k está por el margen 99,9 hasta 50 así como p por el margen 5 hasta k.

25 Aquí tienen preferencia aquellos cuyas cadenas de polímeros muestran 0 hasta 20 moles-%, especialmente 0 moles-% de grupos

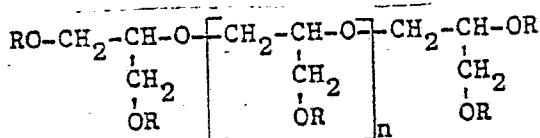
30

de fórmula $\begin{array}{c} -\text{CR}^2-\text{CR}^3 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array}$.

Una ulterior característica de los polimeros preferentes según la presente invención es que en los elementos constitutivos de fórmula $\begin{array}{c} -\text{CR}^2-\text{CR}^3 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array}$ R² significa hidrógeno, R³ significa un grupo

5 metilo y X significa ciano, carboxil, alcoxicarbonilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxi, alcoxicarbonilo sustituido por -OH, con 2 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxi, acetoxi, N-pirrolidono, fenilo o trietoxisililo y/o que p está por el margen 30 hasta 70.

10 Otra característica de los polimeros preferentes, según la presente invención, es que las cadenas de polimeros llevan 1 hasta 2 moles-% de miembros reticulantes y aquí, con especial ventaja, aquellos de fórmula



15 donde n representa un número de 0 hasta 30 y R lleva en un 70 hasta 5 % hidrógeno y en un 95 hasta 30 % grupos de fórmula $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ ó $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, produciéndose la reticulación a través de los grupos $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ ó bien $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

20 Los copolímeros reticulados según la presente invención donde R en promedio estadístico significa en parte grupos metilol, es decir, cuyos grupos amida estan total o parcialmente metilolizados, preferentemente hasta un 80 hasta 100 %, muestran ventajas muy especiales en su empleo como agente espesador en la estampación de pigmentos textiles. En este caso se obtienen estampaciones de una solidez a la abrasión en húmedo y en seco especialmente alta y una brillantez exce-

lente. También las demás propiedades relevantes de las estampaciones de pigmento, tales como exactitud de contornos, solidez a la limpieza en húmedo y en seco, solidez a la luz, solidez al sudor y tacto son muy buenas, con lo que la combinación de todas las propiedades esenciales de las estampaciones de pigmento obtenidas empleando los agentes espesadores según la presente invención son claramente superiores a las estampaciones de pigmento obtenidas empleando los agentes de espesamiento conocidos.

Para la aplicación de los polímeros obtenibles según la presente invención en la estampación de pigmento textil se logra una ulterior ventaja debido a que no es necesario aislar el copolímero del preparado de reacción, siendo posible preparar la formulación de la pasta de estampación de pigmento directamente empleando la dispersión del polímero en bruto que se obtiene en su preparación y solo entonces separar a continuación por destilación el alcohol empleado como disolvente.

En las Tablas 1 y 2 se refieren las proporciones contenidas en los polímeros de los grupos $-\text{CH}_2-\underset{\text{CONHR}^1}{\text{CH}}-$ con $\text{R}^1 = \text{hidrógeno}$ y $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{OH}$ en cada caso a la totalidad de la molécula del polímero. Si de estas indicaciones (Columna " $\text{R}^1 = \text{H}$ " y " $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$ ") se ha de calcular de R^1 la proporción estadística A_{H} que significa hidrógeno y A_{F} que significa $-\text{CH}_2\text{OH}$, referido a la proporción de k-p moles-%, valen las siguientes relaciones:

$$A_{\text{H}} = \frac{(\text{indicación columna } \text{R}^1 = \text{H}) \cdot 100}{(\text{indicación columna } \text{R}^1 = \text{H}) + (\text{indicación columna } \text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{OH})}$$

$$A_{\text{F}} = \frac{(\text{indicación columna } \text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{OH}) \cdot 100}{(\text{indicación columna } \text{R}^1 = \text{H}) + (\text{indicación columna } \text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{OH})}$$

Para los reticuladores empleados en las Tablas 1 y 2 se han empleado las siguientes abreviaciones:

A = poliglicidilaliléter

B = poliglicidmetaliléter

5 C = poliglucosametaliléter

D = tetraaliloxetano

E = trisacriloilperhidro-s-triazina

F = butandioldimetacrilato

Ejemplo 1

10 En un recipiente de reacción, dotado de agitador, refrigerador de reflujo, termómetro, tubería de alimentación de gas, embudo goteador y baño María eléctricamente calentable, se introducen 440 cc de terc.butanol y 16 cc de agua desionizada y bajo agitación se disuelven aquí 71 g de acrilamida. A esta solución se le agregan entonces 0,7 g de un polialiléter, que se ha obtenido por reacción de una 15 poliglicerina de un peso molecular de 1270 y un índice OH de 680 con cloruro alílico en medio acuoso alcalino.

Bajo introducción de una débil corriente de nitrógeno se agita la solución de monómeros y con ayuda del baño María eléctrico se eleva la temperatura a 50°C. A esta temperatura se gotea entonces 20 a través de un embudo goteador, en el transcurso de 15 minutos, una solución de 1,0 g de azodiisobutirónitrilo en 70 cc de terc.butanol. Unos 5 minutos después de terminada la adición del catalizador se inicia la reacción de polimerización. El polímero se precipita aquí como 25 masa pastosa blanca, con lo que la temperatura sube en el transcurso de 30 minutos hasta a 79°C. Terminada la polimerización, es decir, cuando baja la temperatura de reacción, se sigue calentando bajo agitación aún durante 2 horas a 90°C de temperatura del baño.

Después de enfriar la mezcla de reacción a 30 - 40°C se dota el matraz de reacción de un aparato homogenizador o la dispersión del polimerizado se bombea a un aparato homogenizador.

5 Bajo los efectos de fuertes fuerzas de cizallamiento agregan ahora 20 g de NaOH pulverulento así como 100 hasta 200 cc de terc.butanol, con lo que se forma una dispersión homogénea, de buena agitación, blanca, que ahora se calienta durante 4 horas bajo reflujo, con lo que se disocia amoníaco.

10 Para el aislamiento del copolímero, la dispersión blanca homogénea obtenida es, o bien separada por succión y el polímero se seca a continuación en vacío, o bien el terc.butanol empleado como medio de reacción se separa por destilación bajo agitación en vacío.

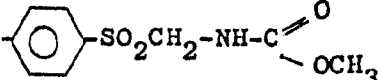
15 En ambos casos se obtiene el polímero con $p \approx 50$ moles-% y $k \approx 50$ moles-% como polvo blanco suelto. El rendimiento asciende a 91 g (~ 100 % de la teoría).

Estos polímeros muestran en agua una capacidad esponjadora extraordinariamente alta y, por lo tanto, se pueden emplear como agente espesador.

20 Un preparado acuoso al 0,2 % de un polímero así obtenido tiene a 25°C una viscosidad de 3200 cp.

Si en un preparado de polimerizado análogo como sistema catalizador se emplean

0,7 g de hidrocloreuro de dibutilamina,

0,1 g del compuesto CH_3 -- $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{-NH-C}(=\text{O})\text{-OCH}_3$

25 0,2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

se obtiene en igual rendimiento un polímero que al 0,2 % en agua, a 25°C muestra un valor de viscosidad de 3300 cp.

Análogo al ejemplo 1 se pueden obtener también los varios copolímeros de la composición indicada en la Tabla 1.

TABLA 1

5	NO	-CH ₂ -CH- CONHR ¹		-CH ₂ -CH- COOH [moles-%]	H-C-R ² X-C-R ³			moles-%	Reticulador moles-%	Rendimiento % de la teoría	Viscosidad [cp]	Bola	Contenido de la solución de ne- dición
		R ¹ - H [moles-%]	R ¹ -CH ₂ OH [moles-%]		R ²	R ³	X						
	1	86,95	-	6,05	-	-	-	-	F 7	100	27	3	0,2
	2	78,30	-	11,7	-	-	-	-	E 10	100	16	3	0,1
	3	40,85	-	54,15	-	-	-	-	C 5	100	64	3	0,1
10	4	7,50	-	89,99	-	-	-	-	C 2,5	100	240	3	0,2
	5	-	-	98	-	-	-	-	C 2	100	580	3	0,2
	6	32,77	-	54,15	H	H	-CO ₂ CH ₃	8,07	D 5	100	70	3	0,1
	7	24,00	-	53,01	H	H	-CO ₂ CH ₃	15,99	E 7	100	66	3	0,1
15	8	33,64	-	55,58	H	H	-CO ₂ C ₂ H ₅	8,28	D 2,5	100	340	3	0,1
	9	25,02	-	55,29	H	H	-CO ₂ C ₂ H ₅	16,88	D 3	93	150	3	0,1
	10	33,81	-	55,86	H	H	-CO ₂ C ₄ H ₉	8,33	D 2	96	990	3	0,1
	11	24,51	-	48,45	H	H	-CO ₂ C ₄ H ₉	16,34	F 5	91	140	3	0,1
	12	33,98	-	56,14	H	H	-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃ C ₂ H ₅	8,37	B 1,8	97	2000	3	0,1
20	13	25,02	-	55,29	H	H	-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃ C ₂ H ₅	16,68	A 3	91	420	3	0,1
	14	31,05	-	51,30	H	H	-CN	7,65	D 10	100	16	3	0,1

TABLA 1

No	-CH ₂ -CH- CONHR ¹		-CH ₂ -CH- COOH [moles-%]	R ² - C - R ³ H - C - X			moles-%	Retículo moles-%	Rendimiento [% de la teoría]	Viscosidad [cp]	Eola	Contenido de la solución de se- dición
	R ¹ = H [moles-%]	R ¹ = -CH ₂ OH [moles-%]		R ²	R ³	X						
5 15	23,22	-	51,30	H	H	-CN	15,48	E 10	100	81	3	0,2
16	33,47	-	55,29	H	CH ₃	-CO ₂ -C ₂ H ₄ OH	7,90	F 3	98	200	3	0,1
17	25,54	-	56,43	H	CH ₃	-CO ₂ -C ₂ H ₄ OH	17,02	C 1	94	967	3	0,2
18	16,77	-	55,57	H	H	C_2H_5 -CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	25,16	F 2,5	100	248	3	0,2
19	8,16	-	54,72	H	H	C_2H_5 -CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	33,12	B 4	94	50	3	0,2
20	-	-	45,60	H	H	C_2H_5 -CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	34,40	F 20	87	9	2	0,2
10 21	27,60	-	45,60	H	H	-O-COCH ₃	6,80	E 20	100	5	2	0,2
22	34,15	-	56,43	H	H	-C ₆ H ₅	8,41	B 1	100	6800	5	0,2
23	23,22	-	51,30	H	H	-C ₆ H ₅	15,48	F 10	100	9	3	0,2
24	34,15	-	56,43	H	CH ₃	-CO ₂ CH ₃	8,41	B 1	100	5400	5	C, 2
25	25,02	-	55,29	H	CH ₃	-CO ₂ CH ₃	16,68	E 3	100	867	4	0,2
15 26	37,82	-	55,86	H	H	-Si(C ₂ H ₅ O) ₃	4,31	A 2	100	977	4	0,2
27	33,46	-	55,29	H	H	-Si(C ₂ H ₅ O) ₃	8,24	C 3	100	78	4	0,2
28	29,29	-	55,29	H	H	-Si(C ₂ H ₅ O) ₃	12,41	B 3	100	163	4	0,2
29	24,25	-	53,58	H	H	-Si(C ₂ H ₅ O) ₃	16,17	F 6	97	24	3	0,2
30	25,54	-	56,43	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -N - CO-CH ₂	17,02	A 1	100	8293	5	0,2
31	60,20	-	26,14	H	H	-COOH	11,5	B 1	100	601	4	0,2

20 Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1, con la diferencia de que el copolímero no se aísla después de hervir durante 4 horas bajo reflujo. En su lugar se separan de la mezcla de reacción por destilación 200 cc de terc.butano en vacío, bajo agitación a 60°C. Continuando la agitación se agregan 20 g de paraformaldehído y se sigue agitando durante dos horas a 50°C. A continuación se elabora el copolímero obtenido, prácticamente metilolizado en un 100 %, como descrito en el ejemplo 1.

El rendimiento asciende a 97 g (~ 90 % de la teoría).

30 Un preparado acuoso al 2 % del copolímero obtenido tiene a 25°C una viscosidad de 3000 cp.

El producto es excelentemente adecuado como espesador, especialmente para pastas de estampación de pigmento. Las estampaciones textiles preparadas con estas pastas se destacan con extraordinaria nitidez y presentan una sobresaliente resistencia a la abrasión.

5 Ejemplo 3

50 g del copolímero pulverulento, según la presente invención, obtenido según el ejemplo 1 se suspenden en 120 cc de terc. butanol bajo agitación. A la suspensión se le agregan entonces 5 g de paraformaldehído y la mezcla se agita durante 2 horas a 50°C.

10 El polímero obtenido con p moles-% y un grado de metilización de aproximadamente un 85 % se elabora como descrito en el ejemplo 1.

Rendimiento: 58 g (~ 98 % de la teoría).

Viscosidad del preparado acuoso al 0,2 % a 25°C: 3000 cp.

15 Análogo a los ejemplos 2 ó 3 se pueden preparar también los valiosos copolímeros de la composición indicada en la tabla 2.

T a b l a 2

No	-CH ₂ -CH- CONHR ¹		-CH ₂ -CH- COOH [moles-%]	R ² R ³ -C- -C- H X			moles-%	Reticulador moles-%	Rendimiento [% de la teoría]	Viscosidad [cp]	Bola	Contenido de la solución de ne- dición
	R ¹ - H [moles-%]	R ¹ - CH ₂ OH [moles-%]		R ²	R ³	X						
1	-	50,50	46,99	-	-	-	-	A 2,5	99	260	4	0,2
2	10,37	37,73	48,88	-	-	-	-	B 3	98	250	4	0,2
3	19,50	27,72	51,77	-	-	-	-	A 1	100	31000	6	0,2
4	37,62	5,94	55,44	-	-	-	-	A 1	100	23000	6	0,2
5	40,09	2,97	55,93	-	-	-	-	A 1	100	25000	6	0,2
25	23,75	11,21	52,25	H	H	-CO ₂ CH ₃	7,79	D 5	100	79	3	0,1
7	24,37	11,50	53,62	H	H	-CO ₂ C ₂ H ₅	7,99	D 2,5	100	178	3	0,1
8	15,68	22,54	51,94	H	H	-CO ₂ C ₄ H ₉	7,84	D 2	96	537	3	0,1
9	15,84	22,77	52,47	H	CH ₃	-CO ₂ CH ₃	7,92	B 1	100	5300	5	0,2
10	15,52	22,31	51,41	H	CH ₃	-CO ₂ C ₂ H ₄ OH	7,76	F 3	98	199	3	0,1
30	14,4	20,7	47,7	H	H	-CN	7,2	D 10	100	17	3	0,1
12	7,2	20,7	47,7	H	H	-CN C ₂ H ₅	14,4	E 10	100	107	3	0,2
13	16,10	11,44	53,35	H	H	-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	16,10	A 3	91	340	3	0,1

TABLA 2

No	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CONHR ¹		$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ COOH [moles-%]	R ² R ³ H ¹ C ¹ - C ¹ - H X			moles -%	Reticulador moles-%	Rendimiento % de la teoría	Viscosidad [cp]	Bola	Contenido de la solución de se- dición
	R ¹ = H [moles-%]	R ¹ = CH ₂ OH [moles-%]		R ²	R ³	X						
14	-	86,95	5,04	H	-	-	-	F 7	100	27	3	0,2
15	-	78,3	11,70	H	-	-	-	E 10	100	16	3	0,1
16	-	40,85	54,15	H	-	-	-	C 5	100	64	3	0,1
17	-	7,50	89,99	H	-	-	-	C 2,5	100	240	3	0,2
18	-	-	98	H	-	-	-	C 2	100	580	3	0,2
19	-	32,77	54,15	H	H	-CO ₂ CH ₃	8,07	D 5	100	70	3	0,1
20	-	23,99	53,01	H	H	-CO ₂ CH ₃	15,99	E 7	100	66	3	0,1
21	-	33,63	55,57	H	H	-CO ₂ C ₂ H ₅	8,28	D 2,5	100	340	3	0,1
22	-	25,02	55,29	H	H	-CO ₂ C ₂ H ₅	16,68	D 3	93	150	3	0,1
23	-	33,81	49,98	H	H	-CO ₂ C ₄ H ₉	8,33	D 2	96	990	3	0,1
24	-	24,51	54,15	H	H	-CO ₂ C ₄ H ₉	16,34	F 5	91	140	3	0,1
25	-	33,98	56,14	H	H	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{matrix}$	8,37	B 1,5	97	2000	3	0,1
26	-	25,02	55,29	H	H	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{matrix}$	16,68	A 3	91	420	3	0,1
27	-	31,05	51,30	H	H	-CN	7,65	D 10	100	16	2	0,1
28	-	23,22	51,30	H	H	-CN	15,48	E 10	100	81	3	0,2
29	-	33,46	55,29	H	CH ₃	-CO ₂ C ₂ H ₄ OH	8,24	F 3	98	200	3	0,1
30	-	25,54	56,43	H	CH ₃	-CO ₂ C ₂ H ₄ OH	17,02	C 1	94	967	3	0,2
31	-	16,77	55,60	H	H	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{matrix}$	25,15	F 2,5	100	248	3	0,2
32	-	8,16	54,72	H	H	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{matrix}$	34,15	B 4	94	50	3	0,2
33	-	-	45,60	H	H	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{matrix}$	34,40	F 20	87	9	2	0,2
34	-	27,60	45,60	H	H	-O-COCH ₃	6,80	E 20	100	5	2	0,2
35	-	34,15	54,45	H	H	-C ₆ H ₅	8,41	B 1	100	8800	5	0,2
36	-	23,22	51,30	H	H	-C ₆ H ₅	15,48	F 10	100	9	3	0,2
37	-	34,46	56,94	H	CH ₃	-CO ₂ CH ₃	8,49	A 0,1	100	5400	5	0,2
38	-	25,02	55,29	H	CH ₃	-CO ₂ CH ₃	16,68	E 3	100	867	4	0,2
39	-	37,82	55,86	H	H	-Si(C ₂ H ₅ O) ₃	4,26	A 2	100	977	4	0,2
40	-	33,46	55,29	H	H	-Si(C ₂ H ₅ O) ₃	8,24	C 3	100	78	4	0,2
41	-	29,29	55,29	H	H	-Si(C ₂ H ₅ O) ₃	12,41	B 3	100	163	4	0,2
42	-	24,25	53,58	H	H	-Si(C ₂ H ₅ O) ₃	16,16	F 6	97	24	3	0,2
43	-	25,54	56,43	H	H	$\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ -\text{N} \\ \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{matrix}$	17,02	A 1	100	8293	5	0,2

Ejemplo 4

Sobre un tejido de algodón se aplica por estampación de película plana en la forma usual una pasta de estampación preparada de la manera siguiente:

5 45 partes en peso de la dispersión al 20 % (obtenida por dispersión de 20 partes en peso del polímero obtenido según el ejemplo de obtención nº 1, en 47 partes en peso de Esso Varsol y 32,2 partes en peso de aceite de cristal Shell K 21 bajo adición de 0,4 partes en peso de un producto de adición de 9 moles de óxido etilénico a 1 mol de nonilfenol y 0,4 partes en peso de un polímero de bloque de
10 a 1 mol de nonilfenol y 0,4 partes en peso de un polímero de bloque de óxido propilénico-óxido etilénico de la proporción molar PrO:EO de 90 : 10) se agregan en el agitador rápido a 785 partes en peso de agua. A continuación se agregan consecutivamente 120 partes en peso de una dispersión comercial de copolímero aproximadamente al 40 % a base de
15 poliacrilato, 15 partes en peso de una resina mixta a base de melamina-úrea-formaldehído, 25 partes en peso de la dispersión acuosa al 37 % del pigmento con el nº C.I. 12 485 y 10 partes en peso de la solución acuosa al 33,3 % de un compuesto inorgánico disociador de ácido.

20 La estampación de pigmento roja tiene, después de secar y fijar durante 5 minutos a 150°C en un aparato de aire caliente una buena solidez al frote y abrasión así como estabilidad a los disolventes y se destaca especialmente por un tacto suave.

Ejemplo 5

25 Sobre un tejido de algodón se aplica por estampación de rodillo en la forma usual una pasta de estampación preparada como sigue:

 40 partes en peso de la dispersión al 16 % (obtenida por dispersión de 16 partes en peso del polímero obtenido según el

ejemplo 2, en una mezcla de 50 partes de Esso Varsol 2, 33 partes de aceite de cristal Shell K 21, 1 parte de monooleato de sorbitano y 1 parte de un producto de adición de 9 moles de AEO a 1 mol de nonilfenol) se introducen en un agitador rápido en 735 partes en peso de agua. A continuación se agregan consecutivamente 150 partes de una dispersión comercial, aproximadamente al 40 %, a base de poliacrilato, 15 partes en peso de una resina a base de úrea-formaldehído, 50 partes en peso de una dispersión acuosa al 32 % del pigmento con el número C.I. 74 160 y 10 partes en peso de la solución acuosa al 33 % de un compuesto inorgánico disociador de ácido.

La estampación de pigmento azul tiene, después de secar y fijar durante 2 minutos a 170°C en un aparato fijador de aire caliente, una solidez a la abrasión, al lavado y a los disolventes buena y se destaca especialmente por una excelente igualdad y una mejor presencia que en las estampaciones con pastas de estampación convencionales.

Ejemplo 6

Sobre un tejido de poliamida 6.6 se aplica por estampación de rodillo en la forma usual una pasta de estampación obtenida como sigue:

40 partes en peso de la dispersión al 16 % (obtenida por dispersión de 16 partes en peso del polímero obtenido según el ejemplo 3 en una mezcla de 50 partes de aceite de cristal Shell K 21, 33 partes de Esso Primol, 1 parte de monooleato de sorbitano y 1 parte del producto de adición de 12 moles de AEO a 1 mol de nonilfenol) se introducen en un agitador rápido en 745 partes de agua. A continuación se agregan consecutivamente 150 partes en peso de una dispersión comercial aproximadamente al 40 % de copolímero a base de poliacrilato, 15 partes en peso de una resina a base de melamina-formaldehído

asi como 40 partes en peso de una dispersión acuosa al 46 % de ftalocianina de cobre clorada y 10 partes en peso de una solución acuosa al 33,3 % de un compuesto inorgánico disociador de ácido.

5 La estampación de pigmento verde tiene, después de secar y fijar durante 5 minutos en un aparato fijador de aire caliente a 150°C una solidez muy buena a la abrasión y al frote, tiene un tacto suave y la estampación se destaca por su alto brillo y excelente exactitud de contornos en comparación con las estampaciones convencionales.

Ejemplo 7

10 Sobre un tejido de algodón se estampa por estampación de película plana una pasta de estampación obtenida como sigue:

40 partes en peso de la dispersión al 16 % (obtenida por dispersión de 16 partes en peso del polímero obtenido según el ejemplo 3 en una mezcla de 50 partes de aceite de cristal Shell K 21, 15 33 partes de Esso Primol, 1 parte de monooleato de sorbitano y 1 parte del producto de adición de 12 moles de AEO a 1 mol de nonilfenol) se introducen en un agitador rápido en 785 partes de agua. A continuación se agregan consecutivamente 60 partes en peso de una dispersión comercial, aproximadamente al 40 % de copolímero, a base de poliacrilato, 20 partes en peso de una dispersión correspondiente de copolímero a base de butadieno-acrilonitrilo, 20 partes en peso de una resina a base de úrea-formaldehído, 25 partes en peso de una dispersión acuosa al 30 % del pigmento con el número C.I. 71 105, asi como 10 partes en peso de una solución acuosa al 33,3 % de un compuesto inorgánico disociador de ácido.

25

La estampación de pigmento de color naranja tiene, después de secar y fijar durante 5 minutos a 180°C en un grupo vaporizador de alta temperatura, un tacto suave con buena solidez a la abrasión, al frote y a los disolventes, asi como un alto brillo e igualdad.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de copolímeros reticulados cuyas cadenas de polímeros muestran la siguiente composición:

5 k - p moles-% de grupos de fórmula
$$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONHR}^1}{\text{CH}}-$$

p moles-% de grupos de fórmula
$$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOM}}{\text{CH}}-$$

0 hasta 45 moles-% de grupos de fórmula
$$-\underset{\text{H}}{\text{CR}}^2-\underset{\text{X}}{\text{CR}}^3 \quad \text{y}$$

0,1 hasta 20 moles-% de un reticulador, donde

10 R^1 en promedio estadístico se compone de 0 hasta 100 % de hidrógeno y de un 100 hasta un 0%, en cada caso referido a la proporción de k - p, de moles-% de grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$,

R^2 y R^3 significan hidrógeno o uno de los restos R^2 y R^3 significa un grupo metilo, y el otro significa hidrógeno,

15 X significa ciano, carboxil, alcóxicarbonilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxil, alcóxicarbonilo sustituido por $-\text{OH}$, con 2 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxil, alcanciloxil con un total de 2 hasta 6 átomos de carbono, alcancilamino con un total de 2 hasta 8 átomos de carbono que, siempre que tengan como mínimo 4 átomos de carbono también pueden ser cíclicos y entonces forman un

20 anillo pirrolidona, piperidona o caprolactama, fenilo o trialcóxisililo con 1 hasta 2 átomos de carbono en los grupos alcoxil,

M significa un catión de metal alcalino y

k está por el margen 99,9 hasta 50 y

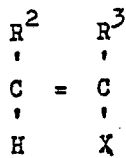
p por el margen 5 hasta k,

25 caracterizado porque, referido a la cantidad molar total de todos los monómeros, k moles-% de acrilamida, donde k tiene el significado arriba indicado, 0 hasta 45 moles-% de un compuesto de fórmula I



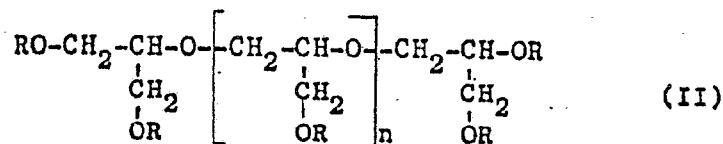
5 donde R^2 , R^3 y X tienen los significados arriba indicados, y 0,1 hasta 20 moles-% de un reticulador se copolimerizan en presencia de un iniciador radical en un alcohol miscible con agua, la dispersión de polimerizado obtenida se mezcla bajo los efectos de fuertes fuerzas de cizallamiento con p moles-% de un hidróxido alcalino de fórmula MOH, donde p tiene el significado arriba indicado, y hasta la saponificación de p moles-% de grupos amida a grupos -COOH se calienta a 30 hasta 150°C y el copolímero obtenido o bien se aísla o bien, después de retirar el amoníaco, se metiloliza en un alcohol inferior con 0 hasta 10 (k - p) moles-% de paraformaldehído, donde k y p tienen los significados arriba indicados, a temperaturas entre 10°C y el punto de ebullición del alcohol inferior empleado.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copolimeriza un monómero de fórmula :



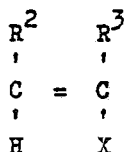
20 donde R^2 significa hidrógeno, R^3 significa hidrógeno o metilo y X significa ciano, carboxil, alcoxicarbonilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxi, alcoxicarbonilo sustituido por -OH, con 2 hasta 8 átomos de carbono en el resto alcoxi, acetoxi, N-pirrolidonilo, fenilo o trietoxisililo.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como reticulador se emplea un compuesto de fórmula



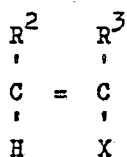
donde n está por un número de 0 hasta 30 y R en un 70 hasta 5 % significa hidrógeno así como en un 95 hasta 30 % grupos de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ó $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

- 5 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque del compuesto de fórmula



se copolimerizan 0 hasta 20 moles-%.

- 10 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4 caracterizado porque para la copolimerización no se emplea ningún compuesto de fórmula



6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se copolimerizan 1 hasta 2 moles-% de reticulador.

- 15 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque la dispersión del polimerizado se mezcla con 30 hasta 70 moles-% de un hidróxido alcalino de fórmula MOH y se calienta hasta la saponificación de 30 hasta 70 moles-% de grupos amida a

grupos -COOM.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el copolímero se metiloliza con 0,8 (k - p) hasta 1 (k - p) moles-% de paraformaldehido.

5

9. Procedimiento para la obtención de copolímeros reticulados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, -4 DIC. 1978

CASELLA AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ALESS Y POMDO

p. p. Firmado: J. Suarez Eiras

