

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 722**

51 Int. Cl.:

C08F 8/18 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2009 E 09761102 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2403884**

54 Título: **Polímeros policarboxílicos hidrofóbicamente modificados no hidrocarbólicos**

30 Prioridad:

21.11.2008 US 199960 P

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

01.12.2014

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)
500 Hercules Road
Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**CHU, SUNG G.;
LOO, DEKAI y
YANG, HONG**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 523 722 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros policarboxílicos hidrofóbicamente modificados no hidrocarbólicos

5 Campo de la invención

Esta invención se relaciona con ácidos o anhídridos carboxílicos olefinicamente insaturados que se copolimerizan con monómeros hidrofóbicos no hidrocarbólicos para producir polímeros policarboxílicos que contienen una cantidad de funcionalidad hidrofóbica no hidrocarbólica.

10

Antecedentes de la invención

Son bien conocidos los polímeros que contienen carboxilo de monómeros de vinilo o de vinilideno que tienen al menos un grupo $\text{CH}_2=\text{C}<$ terminal. Dichos polímeros pueden ser homopolímeros de ácidos carboxílicos polimerizables insaturados, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico y similares; o copolímeros de dichos monómeros ácidos o anhídridos con ésteres de (met)acrilato, (met)acrilamidas, anhídridos maleicos, ésteres vinílicos, éteres vinílicos y estirénicos; o copolímeros con otros monómeros de vinilo o de vinilideno. Con frecuencia, los copolímeros de estos ácidos están entrecruzados con pequeñas cantidades de agentes entrecruzantes. Estos materiales son normalmente preparados por polimerización con un catalizador de radicales libres en un medio orgánico en un recipiente cerrado o autoclave equipado con agitación. En el curso de dichas polimerizaciones, el polímero comienza a precipitar de la solución a medida que se forma y flocula y forma agregados. Se recupera entonces el polímero precipitado y se seca, para eliminar el solvente residual. El polímero, que está ahora en forma de polvo, es utilizado normalmente dispersándolo en agua, neutralizándolo y añadiéndolo a un líquido para aprovechar su capacidad espesante. Dichos polímeros están divulgados en las Patentes Estadounidenses N° 2.798.053, 3.915.921, 3.940.351, 4.062.817, 4.066.583 y 4.267.103.

15

20

25

Los copolímeros de un polímero entrecruzado de ácidos policarboxílicos, tales como los polímeros de ácido acrílico, se conocen comercialmente como "carbómeros". Los carbómeros son modificadores eficaces de la reología, y también encuentran aplicaciones como emulsionantes poliméricos y como reactivos de suspensión en artículos tales como lociones y artículos para el cuidado personal debido a su alta eficacia espesante y a su alto límite elástico.

30

A lo largo de los años, estos polímeros han sido modificados de diversas formas en intentos por mejorar sus propiedades. Por ejemplo, la Patente Estadounidense N° 4.996.274, aquí incorporada como referencia en su totalidad, muestra propiedades mejoradas de espesamiento y transparencia mediante la utilización de medios de polimerización específicos. Las Patentes Estadounidenses N° 5.288.814 y 5.468.797, ambas aquí incorporadas como referencia en su totalidad, describen carbómeros mejorados mediante la utilización de agentes tensoactivos poliméricos estabilizadores estéricos. Estas patentes describen polímeros de ácidos policarboxílicos que comprenden interpolímeros de monómeros de ácidos o anhídridos carboxílicos olefinicamente insaturados que contienen al menos un doble enlace olefínico carbono a carbono activado y al menos un grupo carboxilo, y al menos un agente tensoactivo polimérico estabilizador estérico (también denominado surfactante), que tienen al menos un resto hidrofílico y al menos un resto hidrofóbico y una configuración de bloques lineales o de peine aleatoria, o sus mezclas.

35

40

Es sabido que los polímeros de ácidos carboxílicos insaturados pueden ser modificados copolimerizando los monómeros de ácidos carboxílicos con un comonómero, tal como acrilato de estearilo, para impartir propiedades hidrofóbicas al polímero resultante.

45

Siguen necesitándose carbómeros mejorados que tengan hidrófobos, especialmente monómeros hidrofóbicos no hidrocarbólicos, directamente incorporados al esqueleto del polímero policarboxílico, más que incorporar propiedades hidrofóbicas indirectamente a través de la formación de interpolímeros que tengan propiedades hidrofóbicas.

50

Resumen de la invención

La presente invención se dirige a productos carboméricos en los cuales se incorpora un monómero hidrofóbico no hidrocarbólico, tal como dimetilsiloxano o metacrilato de alquilo fluorado, al esqueleto de un polímero de ácido carboxílico entrecruzado.

55

En particular, la presente invención se dirige a un copolímero de ácido carboxílico entrecruzado. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado está compuesto por unidades recurrentes de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado y unidades recurrentes de un monómero hidrofóbico no hidrocarbólico presente en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente un 3 a un 5% en peso, del copolímero de ácido carboxílico entrecruzado. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la presente invención está entrecruzado con un monómero de vinildieno polifuncional que contiene al menos dos grupos $\text{CH}_2=\text{C}<$ terminales.

60

65

Breve descripción de las figuras

Las Figuras 1A y 1B son gráficos lineales que representan las curvas de viscosidad de los Ejemplos 1 y 2, así como del Ejemplo Comparativo 1, donde se midió la viscosidad de los polímeros a varias velocidades de cizalladura.

Las Figuras 2A y 2B son gráficos lineales que representan el límite elástico de los Ejemplos 1 y 2, así como del Ejemplo Comparativo 1.

La Figura 3 es un gráfico lineal que representa la viscosidad espesante de soluciones acuosas a diferentes concentraciones de los Ejemplos 1 y 2, así como del Ejemplo Comparativo 1.

La Figura 4 es un gráfico de barras que representa un estudio de tolerancia a electrolitos de los Ejemplos 1 y 2, así como del Ejemplo Comparativo 1.

La Figura 5 es un gráfico lineal que representa la eficacia espesante de los Ejemplos 1 y 2, así como del Ejemplo Comparativo 1, en una formulación de surfactante modelo.

La Figura 6 es un gráfico de barras que representa la estabilidad de la espuma de formulaciones de surfactantes que contienen una cantidad del polímero de los Ejemplos 1 y 2 o del Ejemplo Comparativo 1.

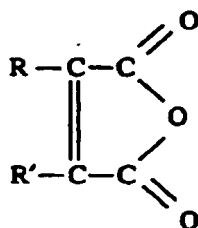
Descripción detallada de la invención

Los copolímeros de ácido carboxílico entrecruzados de la presente invención son preparados a partir de monómeros de vinilideno que contienen al menos un grupo $\text{CH}_2=\text{C}<$ terminal. Dichos copolímeros pueden ser copolímeros de monómeros carboxílicos polimerizables insaturados, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y similares, o copolímeros de los mismos. Son materiales típicos los descritos en la Patente Estadounidense N° 2.708.053, aquí incorporada como referencia en su totalidad. Los copolímeros, por ejemplo, incluyen copolímeros de ácido acrílico con pequeñas cantidades de entrecruzantes de polialquienil poliéter, que son polímeros de tipo gel, los cuales, especialmente en forma de sus sales, absorben grandes cantidades de agua o solventes, con el consiguiente aumento substancial en volumen. Se describen otros polímeros que contienen carboxilo útiles en la Patente Estadounidense N° 3.940.351, aquí incorporada como referencia en su totalidad, que se dirige a polímeros de ácido carboxílico insaturado y al menos un éster acrílico o metacrílico de alquilo, donde el grupo alquilo contiene de 10 a 30 átomos de carbono. Se describen otros tipos de dichos copolímeros en la Patente Estadounidense N° 4.062.817, aquí incorporada como referencia en su totalidad, donde los polímeros descritos en 3.940.351 contienen adicionalmente otro éster acrílico o metacrílico de alquilo y los grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

Los copolímeros de ácido carboxílico entrecruzados tienen pesos moleculares mayores de aproximadamente 500 y hasta varios millones, normalmente mayores de aproximadamente 10.000 y hasta 900.000 o más. Los copolímeros de ácido carboxílico entrecruzados, tales como los de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o sus anhídridos, pueden también estar entrecruzados con materiales polifuncionales, como divinilbenceno, diésteres insaturados y similares, como se describe en las Patentes Estadounidenses N° 2.340.110, 2.340.111 y 2.533.635.

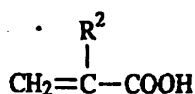
Los monómeros carboxílicos útiles en la producción de los copolímeros de esta invención son los ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados que contienen al menos un doble enlace olefínico carbono a carbono activado y al menos un grupo carboxilo, es decir, un ácido que contiene un doble enlace olefínico que funciona fácilmente en la polimerización debido a su presencia en la molécula del monómero, ya sea en la posición alfa-beta con respecto a un grupo carboxilo, $-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$, o como parte de un agrupamiento metileno $\text{CH}_2=\text{C}<$ terminal. Los ácidos olefínicamente insaturados de esta clase incluyen materiales tales como los ácidos acrílicos tipificados por el propio ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido alfa-cloroacrílico, el ácido alfa-cianoacrílico, el ácido beta-metilacrílico (ácido crotónico), el ácido alfa-fenilacrílico, el ácido beta-acriloxipropiónico, el ácido sórbico, el ácido alfa-clorosórbico, el ácido angélico, el ácido cinámico, el ácido p-clorocinámico, el ácido beta-estirilico (1-carboxi-4-fenilbutadieno-1,3), el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido mesacónico, el ácido glutacónico, el ácido aconítico, el ácido maleico, el ácido fumárico y el tricarboxietileno.

Tal como se utiliza aquí, el término "ácido carboxílico" incluye los ácidos policarboxílicos y aquellos anhídridos de ácido, tales como el anhídrido maleico, donde el grupo anhídrido se forma por eliminación de una molécula de agua de dos grupos carboxilo localizados en la misma molécula de ácido policarboxílico. El anhídrido maleico y otros anhídridos de ácido útiles aquí tienen la estructura general:



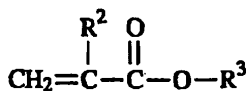
5 donde R y R' son seleccionados entre el grupo consistente en hidrógeno, halógeno y grupos cianógeno (-C=N) y grupos alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y cicloalquilo, tales como metilo, etilo, propilo, octilo, decilo, fenilo, tolilo, xililo, bencilo, ciclohexilo y similares.

Los monómeros carboxílicos preferidos para uso en esta invención son los ácidos acrílicos monoolefínicos que tienen la estructura general:



10 donde R² es un sustituyente seleccionado entre la clase consistente en hidrógeno, halógeno y los grupos cianógeno (-C=N), radicales alquilo monovalentes, radicales arilo monovalentes, radicales aralquilo monovalentes, radicales alcarilo monovalentes y radicales cicloalifáticos monovalentes. De esta clase, los más preferidos son los ácidos acrílico y metacrílico. Otro monómero carboxílico útil es el anhídrido o el ácido maleico.

20 Los copolímeros contemplados incluyen tanto homopolímeros de ácidos carboxílicos o sus anhídridos como los ácidos carboxílicos definidos copolimerizados con uno o más de otros monómeros de vinilideno que contienen al menos un grupo CH₂< terminal. Dichos materiales incluyen, por ejemplo, monómeros de ésteres de acrilato, incluyendo monómeros de ésteres de ácido acrílico tales como derivados de un ácido acrílico representados por la fórmula:



25 donde R³ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, y R² es hidrógeno, metilo o etilo, presentes en el copolímero en una cantidad, por ejemplo, de aproximadamente un 1 a un 40 por ciento en peso o más.

30 Como acrilatos representativos, se incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, etacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de octilo, acrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de nonilo, acrilato de hexilo, metacrilato de n-hexilo y similares; son ésteres acrílicos de alquilo superiores el acrilato de decilo, el metacrilato de isodecilo, el acrilato de laurilo, el acrilato de estearilo, el acrilato de behenilo y el acrilato de melisilo y los correspondientes metacrilatos. Se pueden polimerizar con éxito mezclas de dos o tres o más ésteres acrílicos de cadena larga con uno de los monómeros carboxílicos. Una clase útil de copolímeros son los metacrilatos en los que el grupo alquilo contiene de 16 a 21 átomos de carbono. Los polímeros típicos tienen de un 10 a un 20 por ciento en peso de metacrilato de isodecilo, de un 5 a un 15 por ciento en peso de metacrilato de laurilo y de un 2 a un 10 por ciento en peso de metacrilato de estearilo, con ácido acrílico. Las mezclas de estas dos clases de acrilatos proporcionan copolímeros útiles.

40 Los copolímeros también pueden estar entrecruzados con cualquier monómero de vinilideno polifuncional que contenga al menos 2 grupos CH₂< terminales, incluyendo, por ejemplo, butadieno, isopreno, divinilbenceno, divinilnaftaleno, acrilatos de alilo y similares. Son monómeros entrecruzantes particularmente útiles para uso en la preparación de los copolímeros, si se emplea alguno, los polialquénil poliéteres que tienen más de una agrupación alquénil éter por molécula. Los más útiles poseen grupos alquénilo en los que está presente un doble enlace olefínico unido a una agrupación metileno terminal, CH₂=C<. Se preparan por eterificación de un alcohol polihídrico que contiene al menos 4 átomos de carbono y al menos 2 grupos hidroxilo. Se pueden producir compuestos de esta clase por reacción de un haluro de alquénilo, tal como cloruro de alilo o bromuro de alilo, con una solución acuosa fuertemente alcalina de uno o más alcoholes polihídricos. El producto es una mezcla compleja de poliéteres con 45 números variables de grupos éter. El análisis revela el número medio de agrupaciones éter en cada molécula. La eficacia del agente entrecruzante poliéter aumenta con el número de grupos potencialmente polimerizables sobre la

molécula. Se prefiere utilizar poliéteres que contengan una media de dos o más agrupaciones alqueniil éter por molécula. Otros monómeros entrecruzantes incluyen, por ejemplo, ésteres dialílicos, éteres dimetalílicos, alil- o metalil- acrilatos y acrilamidas, tetraalilestaño, tetravinilsilano, polialqueniilmetanos, diacrilatos y dimetacrilatos, compuestos divinílicos, tales como divinilbenceno, fosfato de polialilo, compuestos dialiloxi y ésteres de fosfitos y similares. Son agentes típicos el alilpentaeritrol, la alilsacarosa, el triacrilato de trimetilolpropano, el diacrilato de 1,6-hexanodiol, el trimetilolpropano dialil éter, el triacrilato de pentaeritrol, el dimetacrilato de tetrametileno, el diacrilato de etileno, el dimetacrilato de etileno, el dimetacrilato de trietilenglicol y similares. El alilpentaeritrol, el trimetilolpropano dialil éter y la alilsacarosa proporcionan excelentes polímeros.

10 Cuando está presente el agente entrecruzante eventual, las mezclas poliméricas contienen normalmente hasta aproximadamente un 5% o más en peso de monómero entrecruzante en base al total de monómero de ácido carboxílico, más otros monómeros si están presentes, y más preferiblemente aproximadamente de un 0,1 a un 2,0 por ciento en peso.

15 También se pueden usar otros monómeros de vinilideno, particularmente junto con los ésteres de ácido acrílico, incluyendo los nitrilos acrílicos; los nitrilos alfa,beta-olefinicamente insaturados útiles son preferiblemente los nitrilos monoolefinicamente insaturados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, cloroacrilonitrilo y similares. Los más preferidos son el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. Las cantidades usadas son, por ejemplo, para algunos polímeros, de aproximadamente un 5 a un 30 por ciento en peso de los monómeros totales copolimerizados. Como amidas acrílicas, se incluyen amidas monoolefinicamente insaturadas, que también pueden ser utilizadas. Éstas tienen al menos un hidrógeno sobre el nitrógeno amida y la insaturación olefínica es alfa-beta con respecto al grupo carbonilo. Como amidas representativas, se incluyen acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-etilacrilamida y otras. Son muy preferidas la acrilamida y la metacrilamida usadas en cantidades, por ejemplo, de aproximadamente un 1 a un 30 por ciento en peso de los monómeros totales copolimerizados. Otras amidas acrílicas incluyen N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos alfa,beta-olefinicamente insaturados, incluyendo los que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, tales como N-metilolacrilamida, N-etanolacrilamida, N-propanolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-etanolmetacrilamida, N-metilolmaleimida, N-metilolmaleamida, ácido N-metilolmaleámico, ésteres del ácido N-metilolmaleámico, las N-alquilolamidas de los ácidos vinilaromáticos, tales como la N-metilol-p-vinilbenzamida, y similares, y otras. Los monómeros preferidos del tipo N-alquilolamida son las N-alquilolamidas de ácidos monocarboxílicos alfa,beta-monoolefinicamente insaturados, y los más preferidos son la N-metilolacrilamida y la N-metilolmetacrilamida usadas en cantidades, por ejemplo, de aproximadamente un 1 a un 20 por ciento en peso. También se pueden usar N-alcoximetilacrilamidas. Se pretende, por lo tanto, que, cuando se hagan aquí referencias en cuanto a las alcoximetilamidas N-sustituidas esenciales, el término "acrilamida" incluya "metacrilamida" en sus significados. Las alcoximetilacrilamidas preferidas son aquéllas en las que el grupo alquilo contiene de 2 a 5 átomos de carbono, tales como la N-butoximetilacrilamida.

Otros comonómeros útiles de vinilideno incluyen, en general, además de los descritos anteriormente, al menos otro monómero olefinicamente insaturado, más preferiblemente al menos otro monómero de vinilideno (es decir, un monómero que contiene al menos un grupo $\text{CH}_2=\text{CH}$ terminal por molécula), copolimerizado, por ejemplo, en cantidades de hasta aproximadamente un 30 por ciento o más en peso de los monómeros totales. Como comonómeros adecuados, se incluyen alfa-olefinas que contienen de 2 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono; dienos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono; ésteres de vinilo y ésteres de alilo, tales como acetato de vinilo; aromáticos de vinilo, tales como estireno, metilestireno y cloroestireno; éteres y cetonas de vinilo y alilo, tales como vinil metil éter y metilvinilcetona; cloroacrilatos y acrilatos de cianoalquilo, tales como acrilato de alfa-cianometilo y los acrilatos de alfa-, beta- y gamma-cianopropilo; alcoxiacrilatos, tales como acrilato de metoxietilo; haloacrilatos, como acrilato de cloroetil; haluros de vinilo y cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y similares; cloruros de vinilbencilo; ésteres de ácido maleico y fumárico y similares; divinilos, diacrilatos y otros monómeros polifuncionales, tales como éter divinílico, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, metilénbisacrilamida, alilpentaeritrol y similares; y fosfonatos de bis(beta-haloalquil)alqueniilo, tales como fosfonato de bis(beta-cloroetil)vinilo y similares, como conocen los expertos en la técnica.

Los monómeros hidrofóbicos no hidrocarbólicos adecuados para uso en la presente invención, tales como poli(dimetilsiloxano) o metacrilato de alquilo fluorado, son incorporados al esqueleto de un polímero de ácido carboxílico entrecruzado. En particular, los monómeros hidrofóbicos no hidrocarbólicos son copolimerizados con ácidos carboxílicos o anhídridos de los mismos con objeto de producir un copolímero constituido por unidades recurrentes de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado y unidades recurrentes de un monómero hidrofóbico no hidrocarbólico presente en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente un 3 a un 5% en peso, del copolímero de ácido carboxílico entrecruzado. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la presente invención está entrecruzado con un monómero de vinildieno polifuncional que contiene al menos dos grupos $\text{CH}_2=\text{C}$ terminales.

En la práctica de la invención, las polimerizaciones utilizadas para producir los copolímeros de la presente invención pueden ser por lotes, por semilotes o continuas. La agitación puede ser cualquier agitación suficiente para mantener la suspensión y obtener una transferencia de calor efectiva, incluyendo, por ejemplo, agitadores helicoidales,

turbinas de paleta revirada y similares. Un rango útil de temperatura de reacción es de 20°C a 90°C a aproximadamente 1 atmósfera o más. El tiempo normal de polimerización es de aproximadamente 5 a 12 horas.

- 5 Los poli(ácidos acrílicos) con modificación hidrofóbica sintetizados aparecen en la Tabla 1. Se fijó el hidrófobo a un nivel del 3% en peso. El entrecruzante, TAPE, utilizado en las reacciones variaba del 0,6% en peso al 1,2% en peso.

Tabla 1. Síntesis de poli(ácido acrílico) con modificación hidrofóbica

Metacrilato de estearilo hidrofóbico (% en peso)	Entrecruzante y cantidad		Iniciador y cantidad	
	Entrecruzante	Razón/monómero (% en peso)	Iniciador ²	Razón/monómero
3,0	TAPE ¹	0,60	Trignox	0,54%
3,0	TAPE	0,90	Trignox	0,54%
3,0	TAPE	1,05	Trignox	0,54%
3,0	TAPE	1,20	Trignox	0,54%

1. TAPE, Tetraalil pentaeritritol éter.
2. Trignox EHP C-75, Peroxidocarbonato de etilhexilo.

- 10 Se utilizaron los siguientes métodos para obtener las diversas mediciones de los ejemplos de la invención, así como de los ejemplos comparativos, que se facilitan más adelante.

Mediciones reológicas

- 15 Se usaron tanto Rheometric Scientific RFS III (RFS) como Bohlin Instruments CVO 120HR (Bohlin) para realizar las mediciones reológicas. El RFS, un reómetro controlado por tensión, fue utilizado para medir la propiedad de viscoelasticidad lineal de las muestras. Se usaron placas paralelas de 40 mm de diámetro con el hueco de 1 mm. El Bohlin, un reómetro controlado por esfuerzo, fue utilizado para medir la curva de flujo y el límite elástico. Para la curva de flujo, se usaron placas paralelas con una geometría de 40 mm de diámetro con el hueco de 1 mm. Para el límite elástico, se usaron placas paralelas serradas con una geometría de 25 mm de diámetro con el hueco de 1 mm. Todas las mediciones fueron realizadas a 25°C con controladores de temperatura.

Mediciones del módulo dinámico

- 25 Primeramente se cargaron las muestras en el hueco entre dos placas paralelas. Se recortaron entonces las muestras sobrecargadas. Se realizaron barridos de tensión a 1 rad/s de frecuencia con un aumento gradual de tensión del 0,1% al 20% con fines de determinación de la linealidad. A la máxima tensión lineal, se realizaron barridos de frecuencia desde 0,1 rad/s hasta 100 rad/s. Se registraron tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdida para el análisis.

30 Mediciones de la curva de flujo

- Primeramente se cargaron las muestras en el hueco entre dos placas paralelas. Se recortaron entonces las muestras sobrecargadas. Se realizaron barridos de esfuerzo desde 0,01 Pa hasta 200 Pa. Se registraron tanto la viscosidad como la velocidad de cizalladura para el análisis.

Mediciones de la curva de flujo

- 40 Primeramente se cargaron las muestras en el hueco entre dos placas paralelas. Se recortaron entonces las muestras sobrecargadas. Se realizaron barridos de esfuerzo desde 0,01 Pa hasta 200 Pa. Se registraron tanto la viscosidad como la velocidad de cizalladura para el análisis.

Mediciones del límite elástico

- 45 Primeramente se cargaron las muestras en el hueco entre dos placas paralelas serradas. Se recortaron entonces las muestras sobrecargadas. Se realizaron barridos de esfuerzo desde 0,01 Pa hasta 50 Pa. Se registraron tanto el esfuerzo como la tensión para el análisis.

Estudio del tiempo de humectación

- 50 Se añaden 0,25 gramos de polímero seco, de una vez, sobre la superficie de 50 gramos de agua en un vaso de precipitados de 80 ml. Se empieza a contar el tiempo a medida que se vuelca el polímero. Se registra el tiempo en que el polímero seco ya no es visible ni sobre la superficie del agua ni en el agua.

Formulación de surfactante modelo

Formulación de surfactante modelo usada para estudiar la estabilidad de la espuma de diversas composiciones que contienen los polímeros de la presente invención.

5

Ingredientes	Función	% en peso
Agua	Solvente	c.s. para 100,00
Poli(ácido acrílico)	Modificador de la reología	-
Texapon (28%), SLES, de Cognis	Surfactante aniónico	40,00
NaOH (18%)	Neutralizador	2,3 x cantidad de poli(ácido acrílico)
Tegobetaine L7 (30%), CAPB, de Degussa	Surfactante anfotérico	6,70
EDTA	Agente quelante	0,05
Phenonip® preservative, de Clariant	Conservante	0,50

Se dispersó el polímero en agua y se neutralizó con NaOH (18%). Se añadió entonces a la solución un surfactante aniónico con agitación hasta obtener una solución uniforme. Se añadió a esta solución un surfactante no iónico con agitación hasta obtener una solución uniforme. Durante la agitación de la solución, se añadieron EDTA y Phenonip® preservative por este orden y se ajustó finalmente la formulación de surfactante modelo a un pH de 5,5-6,5.

10

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención, siendo indicados las partes y los porcentajes en peso a menos que se indique algo diferente.

15 Ejemplos

Se obtuvieron ácido acrílico, carbonato de potasio, ciclohexano y acetato de etilo de Aldrich. Se obtuvo tetraalil pentaeritritol éter (TAPE) de Monomer-Polymer Dajac Labs. Se obtuvo peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo (Trignox EHP C-75) de Akzo Nobel como una solución al 75% en aceite mineral. Se obtuvo α -butildimetilsiloxi- ω -(3-metacriloxipropil)polidimetilsiloxano de Chisso Corporation. Se obtuvo metacrilato de perfluoroalquilo (surfactante ZONYL® TN-A) de E.I. duPont de Nemours and Company). Se obtuvo surfactante HYPERMER™ B246 SF de Uniqema. Todos los agentes químicos fueron utilizados sin mayor purificación.

20

25 Ejemplos 1-2 y Ejemplo Comparativo 1

Preparación de poli(ácido acrílico) con modificación hidrofóbica, Ejemplo Comparativo 1

Se pusieron acetato de etilo (91,0 g), ciclohexano (78,0 g), carbonato de potasio (0,96 g), tetraalil pentaeritritol éter (0,24 g), surfactante HYPERMER™ B246 SF (0,23 g), metacrilato de estearilo (0,69 g) y ácido acrílico (23,0 g) en un matraz de fondo redondo de 500 ml y 3 bocas, equipado con agitador mecánico, condensador y entrada/salida de nitrógeno. Se agitó la mezcla con una purga de nitrógeno durante 20 minutos. Se elevó la temperatura a 50°C con purga continua de nitrógeno y se cambió después a sobreflujo de nitrógeno. Se añadió peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo (0,165 g en 36 me de acetato de etilo/ciclohexano en la anterior proporción) en 6 horas mediante una bomba de jeringa. Tras la adición del iniciador, se mantuvo la temperatura a 50°C durante 30 minutos y se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se evaporaron los solventes con un Rotavapor a 105-110°C durante 6 horas.

30

35

Preparación de poli(ácido acrílico) modificado con Si, Ejemplo 1

Se pusieron acetato de etilo (182,0 g), ciclohexano (156,0 g), tetraalil pentaeritritol éter (0,51 g), surfactante HYPERMER™ B246 SF, α -butildimetilsiloxi- ω -(3-metacriloxipropil)polidimetilsiloxano (siloxano Silaplane™ FM-0711, de Chisso Corporation) (1,44 g) y ácido acrílico (46,0 g) en un hervidor de resina de 1 litro, equipado con agitador mecánico, condensador y entrada/salida de nitrógeno. Se agitó la mezcla con una purga de nitrógeno durante 20 minutos. Se elevó la temperatura a 50°C con purga continua de nitrógeno y se cambió después a sobreflujo de nitrógeno. Se añadió peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo (0,33 g en 27 me de acetato de etilo/ciclohexano en la anterior proporción) en 6 horas mediante una bomba de jeringa. Tras la adición del iniciador, se mantuvo la temperatura a 50°C durante 30 minutos y se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se evaporaron los solventes con un Rotavapor a 105-110°C durante 6 horas.

40

45

Preparación de poli(ácido acrílico) modificado con F, Ejemplo 2

Se pusieron acetato de etilo (182,0 g), ciclohexano (156,0 g), tetraalil pentaeritritol éter (0,56 g), surfactante HYPERMER™ B246 SF (0,46 g), metacrilato de perfluoroalquilo (ZONYL® TN-A, un surfactante basado en fluorocarburo) (1,50 g) y ácido acrílico (46,0 g) en un hervidor de resina de 1 litro, equipado con agitador mecánico, condensador y entrada/salida de nitrógeno. Se agitó la mezcla con una purga de nitrógeno durante 20 minutos. Se elevó la temperatura a 50°C con purga continua de nitrógeno y se cambió después a sobreflujo de nitrógeno. Se añadió peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo (0,33 g en 27 me de acetato de etilo/ciclohexano en la anterior proporción) en 6 horas mediante una bomba de jeringa. Tras la adición del iniciador, se mantuvo la temperatura a

55

50°C durante 30 minutos y se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se evaporaron los solventes con un Rotavapor a 105-110°C durante 6 horas.

En la Tabla 1 se indican las condiciones sintéticas. No se optimizaron las cantidades de entrecruzante e hidrófobo.

5

Tabla 1

Síntesis de poli(ácido acrílico) modificado con silicio y con flúor				
Designación	Solvente	Entrecruzante	Hidrófobo	Surfactante
Ejemplo 1	Acetato de etilo/ciclohexano (1/1 v/v)	TAPE 1,05% en peso	Siloxano Silaplane™ FM 0711, 3,0% en peso	Hypermer™ B246 SF
Ejemplo 2	Acetato de etilo/ciclohexano (1/1 v/v)	TAPE 1,05% en peso	Surfactante ZONYL® TN-A, 3,0% en peso	Hypermer™ B246 SF

10 Se sintetizó, respectivamente, poli(ácido acrílico) con un 3% en peso de poli(dimetilsiloxano) (siloxano Silaplane™ FM-0711, de Chisso Corporation, que tenía un PM de 1.000) del Ejemplo 1 y con un 3% en peso de perfluoroalquilo (ZONYL® TN-A, un surfactante basado en fluorocarburo, de E.I. duPont de Nemours and Company que tenía un PM de 569) del Ejemplo 2. Los G_N de estos materiales eran muy similares al del producto carbomérico hidrofóticamente modificado comercial (carbómero con modificación hidrofóbica Carbopol® ETD 2020, de The Lubrizol Corporation.), como se indica en la Tabla 2.

15

Tabla 2

G_N del Ejemplo Comparativo 1 (carbómero Carbopol® EDT 2020) y de los Ejemplos 1 y 2			
Designación	Descripción	G_N 0,2% en peso	G_N 0,5% en peso
Ej. Comparativo 1	Carbómero con modificación hidrofóbica (carbómero Carbopol® ETD 2020)	76 Pa	175 Pa
Ejemplo 1	Poli(ácido acrílico) modificado con poli(dimetilsiloxano)	110 Pa	149 Pa
Ejemplo 2	Poli(ácido acrílico) modificado con perfluoroalquilo	126 Pa	169 Pa

20 Se estudiaron las viscosidades del poli(ácido acrílico) modificado con silicio y con flúor de los Ejemplos 1 y 2, respectivamente, a niveles del 0,2% en peso y del 0,5% en peso. Los resultados son mostrados en las Figuras 1A y 1B. El poli(ácido acrílico) modificado con flúor del Ejemplo 2 mostró una viscosidad ligeramente superior al 0,2% en peso en comparación con el carbómero con modificación hidrofóbica del Ejemplo Comparativo 1 y con el poli(ácido acrílico) modificado con silicio del Ejemplo 1. El poli(ácido acrílico) modificado con silicio y con flúor mostró un comportamiento de viscosidad casi idéntico al del Ejemplo Comparativo 1.

25

En las Figuras 2A y 2B, se estudió el límite elástico del poli(ácido acrílico) modificado con silicio y con flúor de los Ejemplos 1 y 2, así como del Ejemplo Comparativo 1. Como puede verse en las Figuras 2A y 2B, el poli(ácido acrílico) modificado con flúor del Ejemplo 2 demostró un mejor rendimiento en comparación con el Ejemplo Comparativo 1 y con el poli(ácido acrílico) modificado con silicio del Ejemplo 1 tanto a la concentración del 0,2% en peso como a la del 0,5% en peso. El poli(ácido acrílico) modificado con silicio del Ejemplo 1 mostró un rendimiento ligeramente peor al 0,2% en peso y un rendimiento ligeramente mejor al 0,5% en peso en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.

30

35 Se llevó a cabo la evaluación de la aplicación en cuanto a los aspectos de humectación, eficacia espesante en solución acuosa, tolerancia a electrolitos y eficacia espesante en una formulación de surfactante modelo para los Ejemplos 1 y 2, así como para el Ejemplo Comparativo 1.

Estudio de humectación

40 El tiempo de humectación para el Ejemplo Comparativo 1 y para el poli(ácido acrílico) modificado con Si o con F fue de 1 hora, 5 minutos y más de 2 horas, respectivamente.

Eficacia espesante y transparencia del gel acuoso

45 Se estudiaron la eficacia espesante y la transparencia del gel acuoso a una concentración de entre el 0,3 y el 0,7% en peso, como se muestra en la Figura 3 y en la Tabla 3.

50 En comparación con el Ejemplo Comparativo 1, la eficacia espesante de los Ejemplos 1 y 2 (poli(ácido acrílico) modificado con Si o con F) era ligeramente superior al 0,3% en peso, idéntica al 0,5% en peso y ligeramente inferior al 0,7% en peso.

Tabla 3

Comparación de transparencia y textura del gel acuoso					
Material	% en peso	Viscosidad Helipath D/10 (mPa.s)	Transparencia		Textura
			% T @ 600 nm	Visual	
Ej. 1 (modificado con Si)	0,3	23,0	94,7	Ligeramente turbio	Gel liso suave
	0,5	29,8	93,5	Ligeramente turbio	Gel liso suave
	0,7	42,4	89,5	Turbio	Gel liso suave
Ej. 2 (modificado con F)	0,3	28,0	97,3	Transparente	Gel liso suave
	0,5	31,0	94,1	Transparente	Gel liso suave
	0,7	42,0	95,0	Muy ligeramente turbio	Gel liso suave
Ej. Comp.	0,3	19,8	98,2	Transparente	Gel liso suave
	0,5	30,2	98,4	Transparente	Gel liso suave
	0,7	46,2	96,9	Transparente	Gel liso suave

5 Se estudió la tolerancia a la sal del poli(ácido acrílico) con modificación hidrofóbica sintetizado, incluyendo hidrocarburo lineal, poli(dimetilsiloxano) y perfluoroalquilo, frente a EDT 2020. En la Tabla 4 se muestran los resultados.

Tabla 4

Viscosidad (cps) de los Ejemplos 1 y 2, del Ejemplo Comparativo 1 y de los Ejemplos Comparativos 2 y 3					
Designación	Descripción	0,5% en peso		1,0% en peso	
		0% NaCl (cps)	1,0% NaCl (cps)	0% NaCl (cps)	1,0% NaCl (cps)
Ej. Comp. 1	Carbopol con modificación hidrofóbica	27.000	133	960.000	220.000
Ej. Comp. 2	Poli(ácido acrílico) modificado con C ₂₂	27.260	140	969.300	272.000
Ej. Comp. 3	Poli(ácido acrílico) modificado con C ₂₂	126.200	133	1.320.000	237.300
Ej. 1	Poli(ácido acrílico) modificado con Si	464.000	9.300	834.600	229.300
Ej. 2	Poli(ácido acrílico) modificado con F	529.300	10.660	868.000	334.600

10 Se realizó la medición de la viscosidad para los materiales antes indicados usando un Viscosímetro Brookfield RV con un Eje 5, a 0,3 RPM y 25°C.

15 Se observó que la tolerancia a la sal de los Ejemplos Comparativos 2 y 3 (poli(ácido acrílico) modificado con C₂₂) era muy similar al Carbopol con modificación hidrofóbica del Ejemplo Comparativo 1. La tolerancia a la sal de los Ejemplos 1 y 2 (el poli(ácido acrílico) modificado con silicio o con flúor) era muy similar. Sin embargo, su tolerancia a la sal era mejor que la de los dos Ejemplos Comparativos 2 y 3, así como la del Ejemplo Comparativo 1.

20 Se repitió el estudio de tolerancia a la sal y se obtuvieron diferentes resultados, como se muestra en la Tabla 5 y en la Figura 4. La tolerancia a la sal de los Ejemplos 1 y 2 no era tan buena como la del Ejemplo Comparativo 1. En presencia de sal, la transparencia de los Ejemplos 1 y 2 tampoco era tan buena como la del Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 5

Tolerancia a la sal de los Ejemplos 1 y 2 frente al Ejemplo Comparativo 1					
Material	% en peso	Viscosidad spl C/10 rpm (Pa.s)			
		0,00% en peso	0,20% en peso	0,50% en peso	1,00% en peso
Ejemplo 1 (poli(ácido acrílico) modificado con Si)	0,75	37,8	14,3	6,50	1,3
	1,00	55,0	36,6	18,6	6,6
Ejemplo 2 (poli(ácido acrílico) modificado con F)	0,75	39,4	13,6	4,7	1,4
	1,00	45,8	28,3	19,4	7,6
Ej. Comparativo 1	0,75	37,4	24,0	12,0	3,2
	1,00	50,4	41,4	30,6	18,3

25 La evaluación de la aplicación reveló que la tolerancia a la sal de los Ejemplos 1 y 2 era ligeramente peor que la del Ejemplo Comparativo 1. Sin embargo, los Ejemplos 1 y 2 exhibían un mejor poder de suspensión a menores viscosidades. Se observó una propiedad de humectación extremadamente rápida del Ejemplo 1.

Tabla 6

Eficacia espesante de los Ejemplos 1 y 2 frente al Ejemplo Comparativo 1					
Material	% en peso	Viscosidad LVT 30 rpm (mPa.s)	Transparencia		Poder de suspensión a temperatura ambiente
			% T a 600 nm	Visual	
Ejemplo 1 (poli(ácido acrílico) modificado con Si)	0,75	145	7,20	Opaco	No
	1,25	1.520	2,80	Opaco	Sí (>6 semanas)
	1,50	1.800	<1	Opaco	No realizado
	1,70	3.900	<1	Opaco	No realizado
	2,00	10.000	<1	Opaco	No realizado
Ejemplo 2 (poli(ácido acrílico) modificado con F)	0,75	130	6,50	Opaco	No
	1,25	1.040	3,20	Opaco	Sí (>6 semanas)
	1,75	4.800	<1	Opaco	No realizado
	2,00	8.000	<1	Opaco	No realizado
Ej. Comparativo 1	1,60	320	7,60	Opaco	No
	0,80	1.200	5,10	Opaco	No (<1 semana)
	1,00	4.400	4,80	Opaco	Sí (>6 semanas)

- 5 Se estudió la eficacia espesante de los Ejemplos 1 y 2, así como del Ejemplo Comparativo 1. Se observó una menor eficacia espesante en una formulación de surfactante modelo para los Ejemplos 1 y 2 en comparación con los resultados obtenidos para el Ejemplo Comparativo 1. Se muestran los resultados de este estudio en la Tabla 6 y en la Figura 5.
- 10 Se estudió la estabilidad de la espuma de una formulación de surfactante modelo que contenía una cantidad de los materiales de los Ejemplos 1 y 2, así como del Ejemplo Comparativo 1, como se muestra en la Figura 6. Todos los materiales mostraron una espuma grosera, sin diferencia en la textura de la espuma. Tampoco se observó ninguna diferencia en la estabilidad de la espuma.
- 15 Aunque la invención ha sido descrita en relación a realizaciones preferidas, hay que entender que se pueden hacer variaciones y modificaciones en cuanto a forma y detalle de la misma sin desviarse del espíritu y alcance de la invención reivindicada. Dichas variaciones y modificaciones han de ser consideradas dentro del ámbito y alcance de las reivindicaciones aquí adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de ácido carboxílico entrecruzado que comprende:
- 5 a. unidades recurrentes de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado y
 b. unidades recurrentes de un grupo no hidrocarbílico presentes en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10% en peso del copolímero de ácido carboxílico entrecruzado, donde dicho copolímero está entrecruzado con un monómero de vinildieno polifuncional que contiene al menos dos grupos $\text{CH}_2=\text{C}<$ terminales,
 10 y donde el grupo no hidrocarbílico comprende un monómero hidrofóbico de siloxano o un monómero hidrofóbico fluorado.
2. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde las unidades recurrentes del grupo no hidrocarbílico están presentes en una cantidad de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 5% en peso del copolímero de ácido carboxílico entrecruzado.
 15
3. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde las unidades recurrentes del grupo no hidrocarbílico están presentes en una cantidad de aproximadamente un 3% en peso del copolímero de ácido carboxílico entrecruzado.
 20
4. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el monómero hidrofóbico de siloxano tiene un peso molecular de aproximadamente 500 a 50.000.
5. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el monómero hidrofóbico de siloxano tiene un grupo alquilo de CH_3 a C_4H_9 .
 25
6. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el monómero hidrofóbico de siloxano tiene un grupo arilo seleccionado entre un fenilo o un alquilfenilo.
7. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el monómero hidrofóbico de siloxano comprende poli(dialquilsiloxano) terminado en monometacrilato(acrilato) o funcional.
 30
8. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el monómero hidrofóbico de siloxano comprende poli(dimetilsiloxano).
 35
9. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el ácido carboxílico olefínicamente insaturado es seleccionado entre el grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metacrílico (ácido crotónico), ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido sórbico, ácido alfa-clorosórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, ácido beta-estirilico (1-carboxi-4-fenilbutadieno-1,3), ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico y tricarboxietileno.
 40
10. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el monómero de vinildieno polifuncional es seleccionado entre el grupo consistente en butadieno, isopreno, divinilbenceno, divinilnaftaleno, acrilatos de alilo, trimetilopropano dialil éter, triacrilato de trimetilpropano, alilsacarosa y tetraalil pentaeritritol éter.
 45
11. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el monómero de vinildieno polifuncional es seleccionado entre el grupo consistente en ésteres dialílicos, ésteres dimetalílicos, alil- o metalil-acrilatos y acrilamidas, tetraalilestaño, tetravinilsilano, polialqueniometanos, diacrilatos y dimetacrilatos, compuestos divinílicos, tales como divinilbenceno, fosfato de polialilo, compuestos dialiloxi y ésteres de fosfito.
 50
12. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el monómero de vinildieno polifuncional es seleccionado entre el grupo consistente en alilpentaeritritol, trimetilopropano dialil éter y alilsacarosa.
 55
13. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 1, donde el grupo no hidrocarbílico comprende metacrilato de alquilo fluorado.
14. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 8, donde el ácido carboxílico olefínicamente insaturado comprende ácido acrílico, el monómero de vinildieno polifuncional comprende tetraalil pentaeritritol éter y el poli(dimetilsiloxano) está presente en una cantidad de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 5% en peso del copolímero de ácido carboxílico entrecruzado.
 60
15. El copolímero de ácido carboxílico entrecruzado de la reivindicación 13, donde el ácido carboxílico olefínicamente insaturado comprende ácido acrílico, el monómero de vinildieno polifuncional comprende tetraalil pentaeritritol éter y el metacrilato de alquilo fluorado está presente en una cantidad de aproximadamente un 3 a
 65

aproximadamente un 5% en peso del copolímero de ácido carboxílico entrecruzado.

Figura 1 A

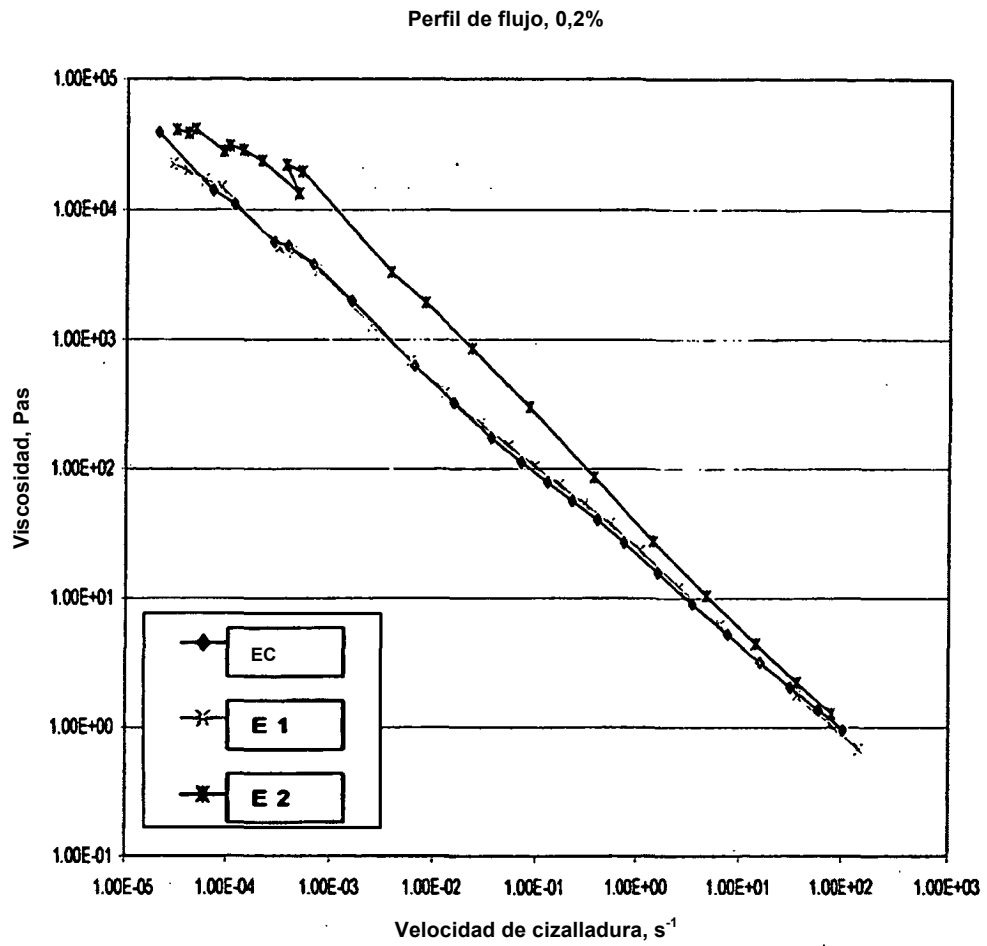


Figura 1 B

Perfil de flujo, 0,5%

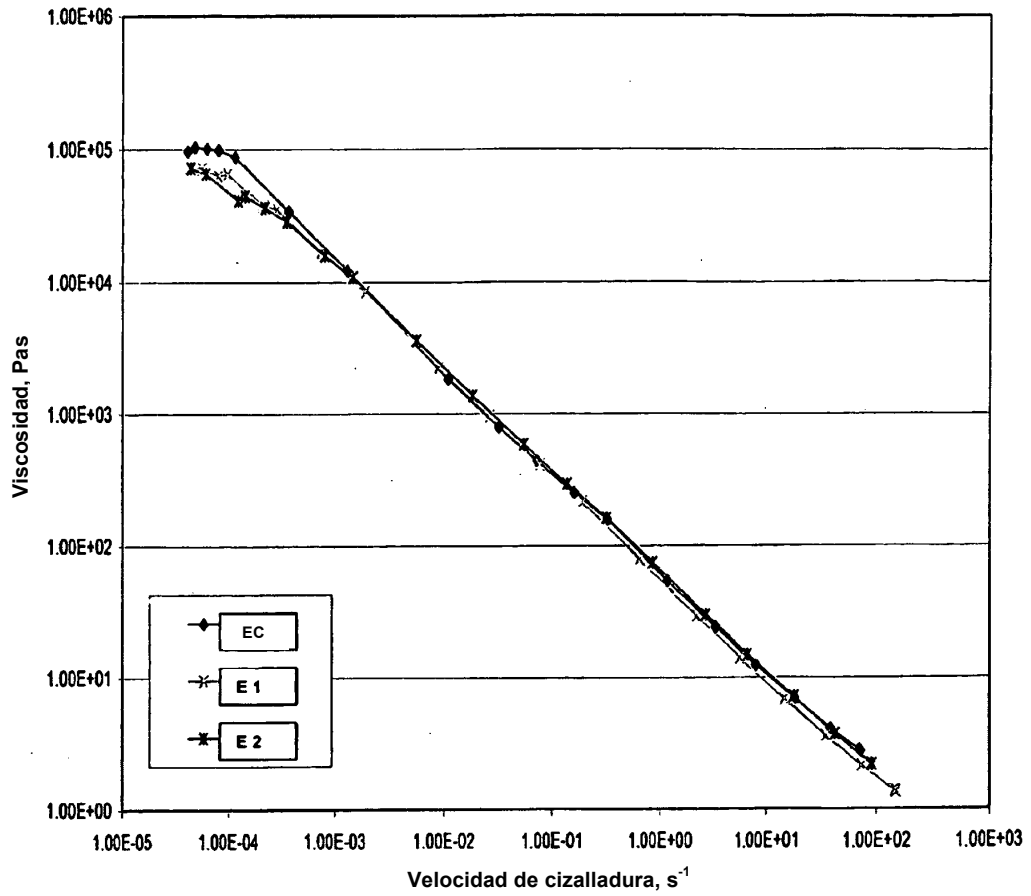


Figura 2 A

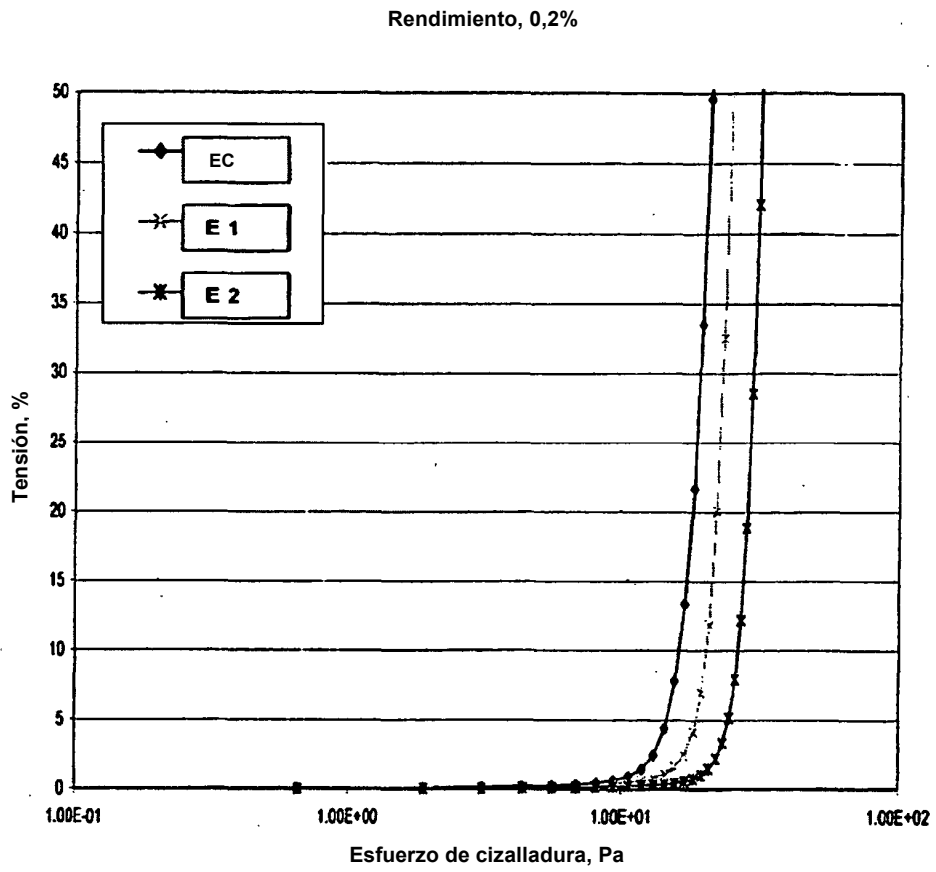


Figura 2 B

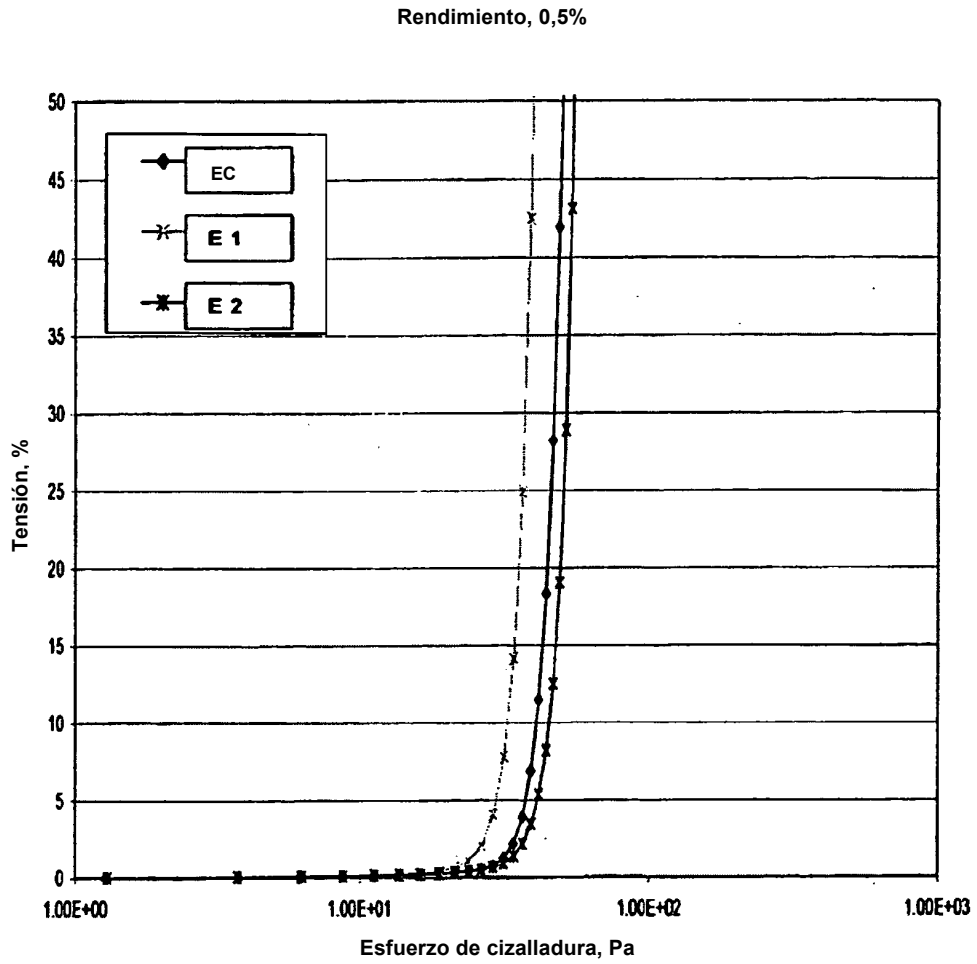


Figura 3

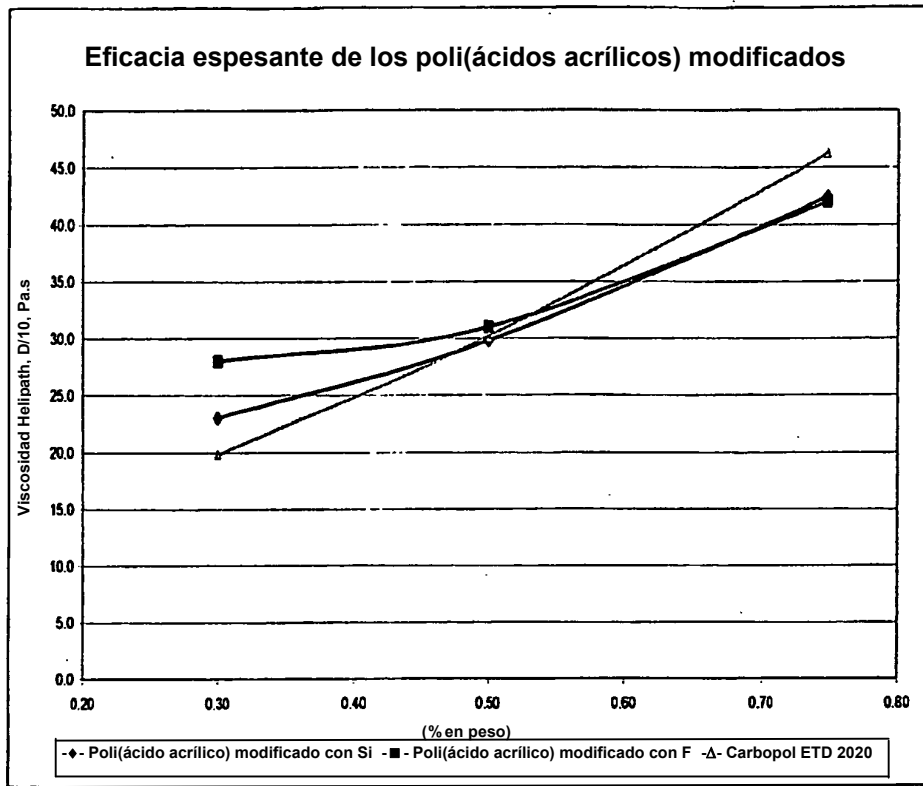


Figura 4

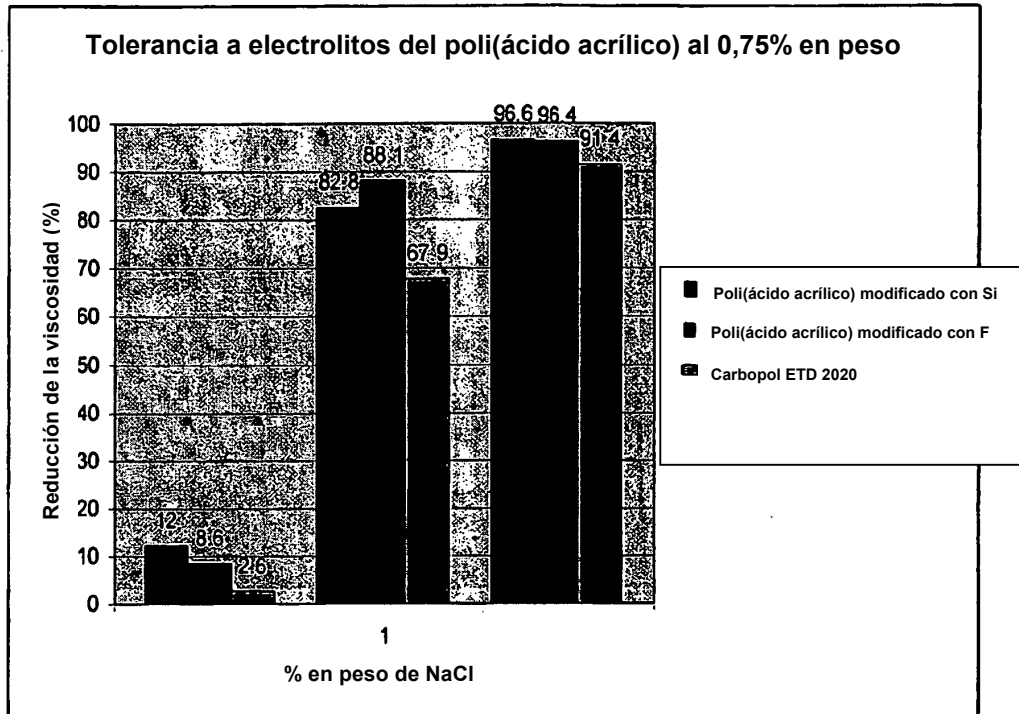


Figura 5

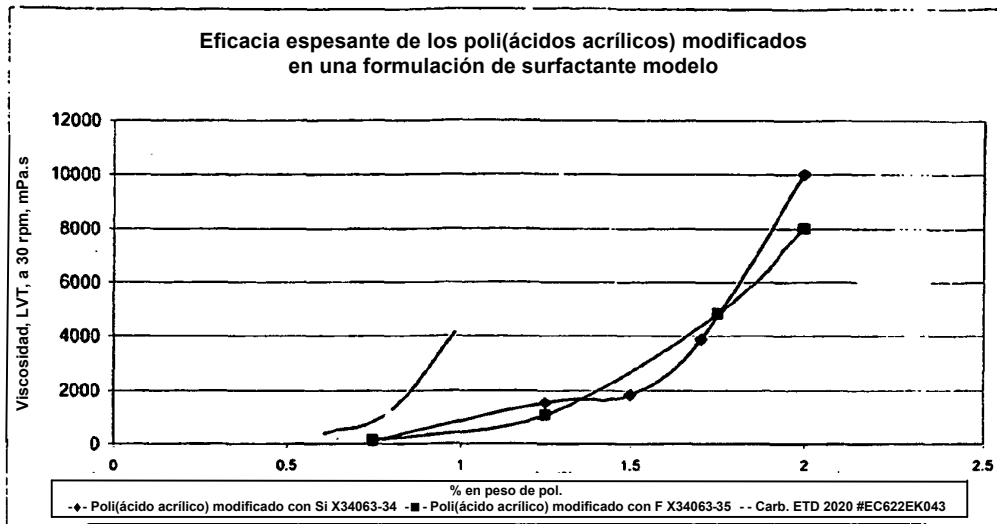


Figura 6

