



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 916**

51 Int. Cl.:
C08F 4/40 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04764341 .6**
86 Fecha de presentación : **20.08.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1658314**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.05.2006**

54 Título: **Empleo de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético o sus sales como iniciador de emulsiones W/O.**

30 Prioridad: **21.08.2003 DE 103 38 447**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Frank, Jürgen;**
Renz, Günter;
Schupp, Eberhard;
Steinmetz, Bernhard;
Molter, Stefan y
Bayer, Karl

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 291 916 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

Empleo de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético o sus sales como iniciador en emulsiones W/O.

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento para la elaboración de homo- o copolímeros mediante homo- o copolimerización de monómeros hidrosolubles y/o dispersables en agua radicalmente polimerizables, si fuera necesario, con comonómeros adicionales y, si fuera necesario, con al menos un reticulante, en una polimerización en emulsión inversa, en presencia de al menos un par de iniciadores redox, homo- o copolímeros obtenibles según el procedimiento conforme a la invención, emulsiones agua-en-aceite, que contengan al menos un homo- o copolímero conforme a la invención, composiciones sólidas, que contengan al menos un homo- o copolímero conforme a la invención, el empleo de un compuesto del ácido sulfínico como reductor en un procedimiento para la elaboración de homo- o copolímeros mediante homo- o copolimerización de monómeros hidrosolubles y/o dispersables en agua radicalmente polimerizables, si fuera necesario, con comonómeros adicionales y, si fuera necesario, con al menos un reticulante, en una polimerización en emulsión inversa, el empleo de al menos una emulsión agua-en-aceite que contenga un homo- o copolímero conforme a la invención para el espesamiento de soluciones acuosas, así como el empleo de un compuesto del ácido sulfínico como componente reductor de un par de iniciadores redox comprendiendo un oxidante y un reductor para la prevención de los periodos de inducción durante la polimerización en emulsión inversa.

20 Las emulsiones agua-en-aceite (emulsiones W/O) se encuentran generalmente contenidas en una fase orgánica estacionaria de la emulsión, generalmente en un líquido hidrófobo inerte (fase oleica), que contiene una fase acuosa conteniendo homo- o copolímeros hidrosolubles, estabilizada mediante emulgentes o coloides protectores, como fase móvil. Estas emulsiones W/O resultan, entre otros, interesantes como espesantes para sistemas acuosos. A tal efecto, las emulsiones W/O se invierten en una emulsión aceite-en-agua (emulsión O/W) y origina un efecto espesante mediante liberación de homo- o copolímeros.

25 La US 5,216,070 se relaciona con un procedimiento para la elaboración de emulsiones W/O de polímeros hidrosolubles mediante polimerización en emulsión de los monómeros correspondientes, en presencia de un iniciador y de un copolímero polisiloxano-polialquileno-poliéter como emulgente. Como sistema iniciador, particularmente en la elaboración de emulsiones W/O para el ámbito de la cosmética, del cuidado de la piel o del cuidado capilar, se emplea un sistema iniciador redox compuesto por tert.-butilhidroperóxido/ácido ascórbico.

30 La EP-A 0 100 693 se relaciona con sistemas iniciadores redox liposolubles, que pueden emplearse en la polimerización en emulsión inversa de monómeros vinílicos hidrosolubles. Estos sistemas iniciadores redox abarcar un hidroperóxido orgánico y un cloruro de tionilo. Con la ayuda de este sistema iniciador redox liposoluble son posibles polimerizaciones simplemente reproducibles y controlables a bajas temperaturas con obtención de polímeros con calidad constante a escala industrial.

35 La GB-A 2 093 464 se relaciona con una polimerización en emulsión inversa iniciada químicamente. Además, antes del comienzo de la polimerización se añaden NaCl, NaBr, LiCl o LiBr para la fase acuosa de una emulsión W/O, obteniéndose polímeros con alto peso molecular en cortos tiempos de reacción y con altas conversiones. La polimerización puede efectuarse en presencia de iniciadores redox hidrosolubles como bromato/bisulfito o metabisulfito, persulfato/bisulfito y bisulfito/ hidroperóxido de tert-butilo.

40 A menudo resulta perjudicial en la polimerización conocida gracias al estado actual de la técnica, en procedimientos de emulsión inversa con aplicación de iniciadores redox, la aparición de un periodo de inducción de la polimerización, obteniéndose polímeros con propiedades perjudiciales del producto como peores valores de ojos de pez y de cuerpos hinchables. Este periodo de inducción puede evitarse a menudo sólo mediante la adición de sales de metales de transición, por ejemplo, sales de hierro (II).

45 Los ojos de pez, así especificados, son partículas poliméricas, que se desarrollan durante la polimerización y superan un cierto tamaño. Se separan por filtración durante la purificación de la emulsión W/O. Por consiguiente, con altos porcentajes de ojos de pez, un encarecimiento de los costes de fabricación queda apuntado por un alto coste de filtración.

50 Los cuerpos hinchables son partículas, que se forman durante la aplicación, es decir, durante la inversión de la emulsión W/O, por ejemplo, para la elaboración de una pasta de impresión, y superan un cierto tamaño.

55 Es, por consiguiente, objetivo de la presente solicitud, la preparación de homo- o copolímeros hidrosolubles, que presenten buenas propiedades del producto, particularmente buenos valores de ojos de pez y de cuerpos hinchables. Otro objetivo es la preparación de un procedimiento para la elaboración de los homo- o copolímeros, así como emulsiones W/O que los contengan con baja proporción de ojos de pez y pequeños números de cuerpos hinchables, no perjudicándose las propiedades adicionales de la emulsión W/O.

60 Este objetivo se resuelve en base a un procedimiento para la elaboración de homo- o copolímeros hidrosolubles o hinchables en agua mediante homo- o copolimerización de monómeros hidrosolubles y/o dispersables en agua radicalmente polimerizables, si fuera necesario, con comonómeros adicionales y, si fuera necesario, con al menos un reticulante, en una polimerización en emulsión inversa, en presencia de al menos un par de iniciadores redox, comprendiendo un oxidante y un reductor.

ES 2 291 916 T3

El procedimiento conforme a la invención se caracteriza entonces porque el reductor es ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y/o su sal, resultan preferentemente apropiadas como sales alcalinas y sales alcalino-térreas, especialmente, Li, Na, K, y prefiriéndose de manera totalmente especial la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético.

- 5 Con ayuda del empleo de ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y/o su sal como reductor se lleva a cabo la homo- o copolimerización según el procedimiento conforme a la invención sin aparición de un periodo de inducción. De este modo se logran las propiedades favorables del producto deseadas, particularmente buenos valores de ojos de pez y de cuerpos hinchables, de los polímeros y emulsiones W/O elaborados con este procedimiento. Por consiguiente, no es necesario ningún metal de transición en el procedimiento conforme a la invención, evitándose una decoloración de la emulsión W/O y polímeros.

El ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y sus sales ya se conocen en el estado actual de la técnica.

- 15 Así, la DE-A 197 43 759 se relaciona con el empleo de sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético como reductor y como cocatalizador en polimerizaciones en emulsión o sistemas de catalizadores redox en la producción de plásticos. Se emplea además sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético como sustituto del sulfoxilato de formaldehído, particularmente sulfoxilato sódico de formaldehído, ya que durante el procedimiento de reducción del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético o de su sal sódica, en comparación con los sulfoxilatos de formaldehído, no se desprende ningún formaldehído, que no puede estar contenido en muchos plásticos o dispersiones poliméricas.

- 20 La US 2002/00 68 791 A1 se relaciona con un procedimiento para la elaboración de un polímero mediante polimerización acuosa en emulsión, donde se polimeriza al menos un monómero etilénicamente insaturado en presencia de un sistema iniciador redox, desarrollado a partir de un oxidante hidrosoluble, un oxidante insoluble en agua y un ácido sulfínico o sus sales como reductor. Con ayuda de este procedimiento se obtiene una reducción del contenido residual de monómero etilénicamente insaturado en la emulsión polimérica acuosa deseada. Como compuesto del ácido sulfínico se citan, entre otros, el ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y sus sales.

- 30 La EP-A 1 201 685 se relaciona con aglomerantes, que contienen unidades polimerizadas de N-metilolacrilamida y presentan un contenido reducido de formaldehído. Los polímeros se elaboran mediante polimerización en emulsión, empleándose como iniciador un sistema iniciador redox, que contenga el aducto del ácido glicólico del sulfito sódico, sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, como reductor.

- 35 En el estado actual de la técnica se emplea ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético o su sal como reductor de un par de iniciadores redox. El empleo se relaciona, sin embargo, únicamente con el empleo como reductor en la polimerización en emulsión, donde se emplea agua como fase continua. Además, el ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético o su sal se emplean como sustitutos de los reductores que generan formaldehído.

- 40 El empleo de ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y/o su sal en la polimerización en emulsión inversa, donde como fase continua se emplea un disolvente orgánico inerte, no se conoce gracias al estado actual de la técnica. Sorprendentemente se ha descubierto, que en caso de empleo de ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y/o su sal en la polimerización en emulsión inversa puede evitarse la aparición de periodos de inducción, sin que sea necesario el empleo de metales de transición.

- 45 En lo sucesivo, los términos homo- o copolímeros se resumen en (co)polímeros y los términos homo- o copolimerización en (co)polimerización.

- 50 Como monómeros resultan apropiados todos los compuestos hidrosolubles y/o dispersables en agua, que se pueden transformar por polimerización radical. Se prefiere el empleo de ácidos carboxílicos radicalmente polimerizables, sus sales o derivados como monómeros radicalmente polimerizables.

Como ácidos carboxílicos radicalmente polimerizables, sus sales o derivados resultan generalmente apropiados los ácidos carboxílicos alifáticos o vinílicamente insaturados, sus sales o derivados.

- 55 Como ácidos carboxílicos alifáticos o vinílicamente insaturados, sus sales o derivados se prefieren los ácidos mono- o dicarboxílicos alifáticos o vinílicamente insaturados, sus sales o derivados. Se prefieren además especialmente los ácidos mono- o dicarboxílicos vinílicamente insaturados, las sales de los ácidos citados previamente, particularmente las sales de metales alcalinos y de amonio, las sales aminas poliméricas (es decir, sales amónicas poliméricas) o mezclas de sales alcalinas y alcalino-térreas, así como derivados de los citados ácidos carboxílicos, particularmente sus ésteres, amidas, nitrilos o anhídridos. Se prefiere emplear los ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados con de 3 a 6 átomos de carbono, como el ácido acrílico y/o ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, sus sales o derivados.

- 65 Son ácidos o sus sales empleados de manera especialmente preferente: ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato sódico, acrilato amónico, metacrilato sódico o metacrilato amónico, prefiriéndose de manera totalmente especial ácido acrílico o acrilato amónico.

ES 2 291 916 T3

Son ésteres empleados de manera especialmente preferente los ésteres de los ácidos citados previamente con alcoholes C₁- a C₁₂-, preferentemente C₁- a C₈-. Se prefieren especialmente: metil-, etil-, n-butil-, isobutil-, tert.-butil-, n-pentil-, iso-pentil y 2-etilhexilacrilato y/o -metacrilato.

5 Son nitrilos empleados preferentemente: acrilamidas y acrilamidas alquilsustituídas como acrilamida, metacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-tert.-butilacrilamida, N-metilmetacrilamida, metilenbisacrilamida y mezclas de éstas, prefiriéndose especialmente la acrilamida y metacrilamida y, de manera totalmente especial, la acrilamida.

10 Los anhídridos empleados preferentemente son el anhídrido maleico o sus derivados.

Los monómeros especificados previamente se pueden emplear en el procedimiento de (co)polimerización conforme a la invención en solitario o junto con monómeros diferentes de los citados.

15 En un modo preferente de ejecución, los ácidos carboxílicos alílica o vinílicamente insaturados citados previamente, particularmente los ácidos acrílico y metacrílico, prefiriéndose de manera totalmente especial el ácido acrílico, o sus sales amónicas o sódicas en solitario o en combinación con las acrilamidas o acrilamidas alquilsustituídas citadas previamente, preferentemente acrilamida o metacrilamida, de manera especialmente preferente acrilamida. Acrilato amónico y acrilamida copolimerizan de manera completamente preferida especialmente.

20 Si fuera necesario, el procedimiento conforme a la invención puede efectuarse en presencia de comonómeros adicionales, además de los monómeros ya citados. Estos comonómeros apropiados adicionales son, por ejemplo, monómeros que contengan grupos sulfo como ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estiroilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido aliloxibenzolsulfónico, sus correspondientes sales alcalinas o amónicas y/o sus mezclas así como sulfopropilacrilato y/o sulfopropilmetacrilato.

30 Otros comonómeros apropiados son los C₁- a C₄-hidroxialquilésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos C₃- a C₆-, particularmente de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o sus derivados alcoxilados con de 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de estos, o ésteres de alcoholes C₁- a C₁₈- alcoxilados con de 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de estos, con los ácidos especificados como hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, butanodiol-1,4-monoacrilato, etildiglicolacrilato, metilpoliglicolacrilato (11 EO), éster (met)acrílico de C₁₃/C₁₅-oxoalcohol transformado con 3, 5, 7, 10 o 30 moles de óxido de etileno y/o sus mezclas.

35 Además, son comonómeros apropiados adicionales los alquilaminoalquil(met)acrilatos o alquilaminoalquil(met)acrilamidas o sus productos de cuaternización como 2-(N, N-dimetilamino)-etil(met)acrilato ó cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)-etilmetacrilato, 3-(N,N-dimetilamino)-propil(met)acrilato, 2-dimetilaminoetil(met)acrilamida, 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida, cloruro de 3-trimetil-amoniopropil(met)acrilamida y mezclas de estos.

40 Además son comonómeros apropiados adicionales los monómeros que contengan grupos 1,3-diceto como acetoxietil(met)acrilato o diacetonaacrilamida, monómeros que contengan grupos urea como ureidoetil(met)acrilato, ácido acrilamidoglicólico, metacrilamidoglicolatmetiléter, monómeros que contengan grupos silil como trietoxisilil-propilmetacrilato.

45 En un modo preferente de ejecución del procedimiento conforme a la invención, se homopolimeriza un ácido carboxílico insaturado radicalmente polimerizables, preferentemente alílica o vinílicamente, o su sal o se copolimeriza junto con ésteres y/o amidas de ácidos mono- o dicarboxílicos alílica o vinílicamente insaturados. Ya se han especificado previamente los ácidos carboxílicos apropiados, sus sales, así como los ésteres y amidas apropiados. De manera completa y particularmente preferida se emplea una mezcla de un ácido carboxílico alílica o vinílicamente insaturado o su sal y acrilamidas. Los ácidos carboxílicos alílica o vinílicamente insaturados preferidos o sus sales, así como las acrilamidas preferidas se han descrito ya anteriormente. De manera particularmente preferente se emplea una mezcla de ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales amónicas o de metales alcalinos y acrilamida o metacrilamida.

55 Se prefiere particularmente una mezcla de acrilato amónico y acrilamida.

Adicionalmente se pueden emplear, si fuera necesario, comonómeros multifuncionales (reticulante), que asegure un fácil encadenamiento de los (co)polímeros resultantes.

60 Son reticulantes apropiados, particularmente, metilenbisacril- y/o -metacrilamida, éster de ácidos mono- o policarboxílicos insaturados de polioles, como diacrilato o triacrilato, por ejemplo, butanodiol- o etilenglicoldiacrilato y/o -metacrilato, así como trimetilolpropanotriacrilato y compuestos alílicos como alil(met)acrilato, trialilcianurato, dialiléster del ácido maleico, polialiléster, tetraaliloxietano, trialilamina, tetraaliletildiamina, aliléster del ácido fosfórico, así como derivados del ácido vinilfosfónico, tal y como se describen, por ejemplo, en la EP-A 343 427.

65 Aparte de esto, los reactivos, que pueden formar encadenamientos mediante reacciones de adición y/o de sustitución nucleófilas y/o electrófilas, pueden actuar incluso como reticulante. Aquí pueden considerarse como ejemplos los poliepóxidos, polioles, poliaziridinas, etc.

ES 2 291 916 T3

Si se efectúa una copolimerización, se emplean generalmente

- del 60 al 99,9%, preferentemente del 70 al 99%, de manera especialmente preferente del 80 al 98% en peso de al menos un monómero hidrosoluble y/o dispersable en agua radicalmente polimerizable, preferentemente al menos un ácido carboxílico, alílico o vinílicamente insaturado de manera especialmente preferente, o su sal o su derivado, seleccionado de manera total y especialmente preferente entre el grupo compuesto por ésteres, amidas, nitrilos y anhídridos de ácidos mono- o dicarboxílicos vinílicamente insaturados,
- del 0,1 al 40%, preferentemente del 1 al 30%, de manera especialmente preferente del 2 al 20% en peso de al menos un comonómero adicional, y
- del 0 al 5%, preferentemente del 0,1 al 2%, de manera especialmente preferente del 0,1 al 1% en peso de al menos un comonómero multifuncional (reticulante),

ascendiendo la suma total de los monómeros y comonómeros al 100% en peso.

Los compuestos preferidos de los grupos de compuestos citados en cada caso ya se han especificado previamente.

Se prefiere emplear los siguientes monómeros en el procedimiento conforme a la invención:

- ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales amónicas o de metales alcalinos, preferentemente acrilato amónico,
- si fuera necesario, acrilamida, metacrilamida, metilacrilato, etilacrilato, metilmetacrilato o etilmetacrilato, preferentemente acrilamida o metacrilamida, de manera especialmente preferente acrilamida,
- si fuera necesario, metilenbisacrilamida, polietilenglicoldiacrilato, N,N'-divinil-etilenurea y éster acrílico de glicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina, o éster del ácido acrílico de glicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina transformados con óxido de etileno y/o epiclorhidrina.

La (co)polimerización de los monómeros y comonómeros utilizados se lleva a cabo mediante polimerización radical, como la polimerización en emulsión inversa, en presencia de al menos un par de iniciadores redox y, si fuera necesario, de al menos un regulador.

El par de iniciadores redox comprende un oxidante y un reductor, que, conforme a la invención, es ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y/o su sal.

Como oxidante resultan apropiados para la polimerización radical libre todos los oxidantes de un par de iniciadores redox conocidos en el estado actual de la técnica. Preferentemente se emplean persulfatos, azocompuestos y peróxidos o combinaciones de estos. Son peróxidos apropiados, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de tert.-butilo y hidroperóxido de tert.-amilo, preferentemente peróxido de hidrógeno. Son persulfatos apropiados los persulfatos de metales alcalinos, preferentemente peroxodisulfato sódico. De manera especialmente preferente se emplea, por consiguiente, como par de iniciadores redox peroxodisulfato sódico o peróxido de hidrógeno como oxidante y sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético como reductor.

El par de iniciadores redox se utiliza generalmente en una cantidad del 0,001 al 10%, preferentemente del 0,01 al 5% en peso, relativo a la cantidad de monómeros utilizados.

Se ha descubierto, que la (co)polimerización del procedimiento conforme a la invención también se lleva a cabo en caso de aplicación de bajas concentraciones de componente oxidante sin aparición de un periodo de inducción. La adición de compuestos de metales de transición para la prevención o reducción del periodo de inducción no es necesario en el procedimiento conforme a la invención.

La (co)polimerización puede ejecutarse también, si fuera necesario, en presencia de reguladores de polimerización, para regular el peso molecular de los polímeros. En caso de que se deseen producir especialmente (co)polímeros de bajo peso molecular, se usan mayores concentraciones de reguladores de polimerización, mientras que para la elaboración de (co)polímeros de alto peso molecular sólo se emplean pequeñas concentraciones de reguladores de polimerización y/o se opera en ausencia de estas sustancias. Los reguladores de polimerización apropiados son compuestos con una alta constante de transferencia como los compuestos que contengan azufre, por ejemplo, mercaptanos, como 1-dodecantiol, 2-mercapto-etanol, mercaptopropanoles, ácido mercaptopropiónico; halometanos, como tri-, tetraclorometano; alilalcohol; ácido fórmico; aldehídos, como acetaldehído y acetatos. Los reguladores de polimerización se emplean, relativo a los monómeros utilizados, en una cantidad del 0 al 10, preferentemente del 0 al 5% en peso. Además ha de tenerse en cuenta, que también el disolvente, el iniciador y los propios monómeros pueden actuar como transmisor de cadenas y por tanto como regulador.

En un modo preferente de ejecución, el procedimiento conforme a la invención comprende los siguientes pasos:

- a) disolución de al menos un emulgente agua-en-aceite o de al menos un coloide protector en un líquido hidrófobo inerte para la polimerización, formándose una fase oleica,
- b) disolución de los monómeros y, si fuera necesario, comonómeros adicionales, de un emulgente aceite-en-agua y de al menos un iniciador redox en agua, formándose una fase acuosa,
- c) mezcla de la fase oleica y de la fase acuosa hasta que la fase acuosa esté emulsionada en la fase oleica,
- d) homo- o copolimerización de los monómeros utilizados, si fuera necesario, de los comonómeros adicionales y, si fuera necesario, un reticulante.

Son líquidos hidrófobos inertes apropiados para la polimerización, generalmente, los disolventes orgánicos como los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, por ejemplo, hexano o heptano, ciclohexano, toluol o xiloles. Adicionalmente se pueden emplear también compuestos orgánicos de éter como tetrahidrofurano, así como hidrocarburos halogenados. Se pueden emplear además aceites vegetales. También los aceites minerales resultan apropiados como líquidos hidrófobos inertes. Son aceites minerales apropiados aquellos productos líquidos de destilación, obtenidos esencialmente a partir de materias primas minerales como petróleo, carbón, madera o turba, que consisten principalmente en mezclas de hidrocarburos saturados. Son ejemplos de estos aceites minerales: gasolina, aceites diesel, aceites combustibles, aceites lubricantes, queroseno $\text{C}=\text{C}^{\text{®}}$ de los aceites aislantes. De manera especialmente preferente se emplean como líquidos hidrófobos inertes aceites minerales y petroléteres seleccionados entre hidrocarburos. Son emulgentes agua-en-aceite apropiados los emulgentes aniónicos, no-iónicos, catiónicos y anfóteros. Son emulgentes aniónicos apropiados, por ejemplo, ácidos alquilbezolsulfónicos, ácidos grasos sulfonados, sulfosuccinatos, sulfatos de alcoholes grasos, alquilfenolsulfatos y etersulfatos de alcohol graso. Son emulgentes no-iónicos apropiados los alquilfenoletoxilatos, alcoholetoxilatos primarios, etoxilatos de ácido graso, etoxilatos de alcoholamida, etoxilatos de amina grasa, copolímeros en bloque óxido de etileno/óxido de propileno y alquilpoliglicósidos. Resultan apropiados como emulgentes catiónicos y/o anfóteros los aminoalcoxilatos cuaternizados, alquilbetainas, alquilamido-betainas y sulfobetainas. Son coloides protectores apropiados, por ejemplo, derivados de la celulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímero de etilenglicol y propilenglicol, polivinilacetato, polivinilalcohol, poliviniléter, almidón y derivados del almidón, dextran, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, polietilenimina, polivinilimidazol, polivinilsuccinimida, polivinil-2-metilimidazolina y copolímeros que contengan ácido maleico y/o anhídrido maleico, tal y como se describen, por ejemplo, en la DE-A 2 501 123. Los emulgentes o coloides protectores se emplean habitualmente en una cantidad del 0,05 al 40%, preferentemente del 0,05 al 20% en peso, relativo a la cantidad total de los monómeros utilizados en la (co)polimerización. Si se emplean ácidos carboxílicos alifáticos o vinílicamente insaturados como monómeros, éstos se pueden neutralizar totalmente o parcialmente con bases antes o durante la (co)polimerización. Como bases se emplean, por ejemplo, compuestos alcalinos o alcalino-térreos como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, óxido de magnesio, carbonato sódico; amoniaco; aminas primarias, secundarias y terciarias como etilamina, propilamina, monoisopropilamina, monobutilamina, hexilamina, etanolamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, tributilamina, trietanolamina, dimetoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-etoxipropilamina, dimetiletanolamina, diisopropanolamina o morfolina. Se emplean preferentemente hidróxido sódico y amoniaco. Además, en el procedimiento conforme a la invención se pueden emplear aditivos habituales dependiendo del propósito de aplicación de los copolímeros y la emulsión W/O elaborados. Por ejemplo, resulta posible - en función del propósito de aplicación - el empleo de materiales endurecibles por radiación y/o por calor (reticulantes), bactericidas o biocidas. Por otra parte, se pueden emplear, por ejemplo, agentes hidrofobizantes. Son agentes hidrofobizantes apropiados las dispersiones acuosas de parafina habituales o siliconas. Adicionalmente se pueden emplear estabilizadores, anti-espumantes, agentes complejantes, reticulantes, espesantes, dispersiones, agentes plastificantes, agentes retenedores, pigmentos, materiales de relleno y otros auxiliares conocidos por el experto. La fase oleica que contiene al menos un emulgente agua-en-aceite o, al menos, un coloide protector en un líquido hidrófobo inerte a la polimerización se mezcla con una fase acuosa que contiene los monómeros utilizados, si fuera necesario, los comonómeros adicionales, al menos un emulgente aceite-en-agua y, si fuera necesario, al menos un reticulante y al menos un iniciador redox en agua, hasta que la fase acuosa esté emulsionada en la fase oleica. Esta mezcla puede efectuarse de cualquier manera conocida por el experto. A tal efecto se añade preferentemente la fase acuosa a la fase oleica con agitación. También puede concebirse otra secuencia de adición. Después de que la fase acuosa esté emulsionada en la fase oleica, se lleva a cabo la (co)polimerización de los monómeros utilizados y, si fuera necesario, comonómeros adicionales. Ésta se verifica generalmente a temperaturas de 5 a 95°C, preferentemente de 15 a 85°C, de manera especialmente preferente de 20 a 80°C. Los (co)polímeros elaborados conforme a la invención se pueden aislar según un procedimiento conocido por el experto. Debido al agente reductor utilizado conforme a la invención se evita la aparición de un periodo de inducción durante la (co) polimerización. No es necesaria la adición de compuestos de metales de transición. En un modo preferente de ejecución del procedimiento conforme a la invención no se añade, por consiguiente, ningún compuesto de metal de transición. La razón en masa de fase oleica a fase acuosa asciende generalmente, en el procedimiento conforme a la invención, a 1 a 19 hasta 1 a 2, preferentemente 1 a 10 hasta 1 a 2, de manera especialmente preferente 1 a 5 hasta 1 a 3. Con ayuda del procedimiento conforme a la invención se obtienen (co)polímeros, que presentan excelentes propiedades del producto, particularmente buenos valores de ojos de pez y de cuerpos hinchables así como bajos contenidos en monómeros residuales. Otro objetivo de la presente invención, por consiguiente, es que los homo- o copolímeros puedan producirse según el procedimiento conforme a la invención. Estos se distinguen de los homo- o copolímeros elaborados según el procedimiento conforme al estado actual de la técnica por las excelentes propiedades del producto. Los (co)polímeros conformes a la invención presentan preferentemente un contenido en monómeros residuales de, como máximo, un 5%, preferentemente de, como máximo, un 3%, de manera especialmente preferente de, como máximo, un 1% en peso, relativo a la masa total de los (co)polímeros. Los (co)

polímeros preferidos y especialmente preferidos se obtienen, cuando se emplean los monómeros preferidos y especialmente preferidos y, si fuera necesario, comonomeros adicionales. Por consiguiente, de manera total y especialmente preferente se obtienen copolímeros de acrilato amónico y acrilamida, si fuera necesario, ligeramente reticulados. Los (co)polímeros conformes a la invención se integran preferentemente en emulsiones W/O. Otro objetivo de la presente solicitud son, por consiguiente, las emulsiones agua-en-aceite (emulsiones W/O) que contienen una fase oleica, con al menos un emulgente agua-en-aceite o al menos un coloide protector en un líquido hidrófobo inerte, y una fase acuosa emulsionada en la fase oleica, con al menos un homo- o copolímero conforme a la invención y al menos un emulgente aceite-en-agua. Las emulsiones W/O conformes a la invención se obtienen directamente con ayuda del procedimiento conforme a la invención, no siendo necesario otro procesamiento y/o aislamiento del (co)polímero erestadoenen. Los líquidos hidrófobos inertes apropiados, emulgentes agua-en-aceite, coloides protectores, así como los (co)polímeros apropiados se han descrito ya anteriormente. Las emulsiones W/O conformes a la invención pueden contener, además, - dependiendo del propósito de aplicación - aditivos habituales. Los aditivos habituales apropiados se han citado ya anteriormente. Las emulsiones W/O conformes a la invención se distinguen particularmente por un bajo porcentaje de ojos de pez. Otro objetivo de la presente solicitud es, por consiguiente, una emulsión W/O conforme a la invención, que presente una proporción de ojos de pez de, como máximo, un 0,5%, preferentemente de, como máximo, un 0,1%, de manera especialmente preferente de, como máximo, un 0,01% en peso, relativo a la masa total de la emulsión W/O. La emulsión W/O conforme a la invención contiene preferentemente

- del 0,1 al 8%, preferentemente del 0,5 al 5%, de manera especialmente preferente del 1 al 5% en peso de al menos un emulgente agua-en-aceite o de al menos un coloide protector,
- del 0,1 al 8%, preferentemente del 0,5 al 5%, de manera especialmente preferente del 1 al 5% en peso de al menos un emulgente aceite-en-agua (reticulante),
- del 5 al 50%, preferentemente del 10 al 40%, de manera especialmente preferente del 20 al 30% en peso de al menos un homo- o copolímero conforme a la invención,
- del 10 al 40%, preferentemente del 15 al 30%, de manera especialmente preferente del 15 al 25% en peso de un líquido hidrófobo inerte,
- del 10 al 60%, preferentemente del 20 al 50%, de manera especialmente preferente del 30 al 50% en peso de una fase acuosa,
- del 0 al 20%, preferentemente del 0,5 al 15%, de manera especialmente preferente del 1 al 10% en peso de auxiliares y aditivos habituales;

ascendiendo la suma total de los componentes citados al 100% en peso.

Resulta asimismo posible, a raíz de la (co)polimerización acorde al procedimiento conforme a la invención, eliminar el líquido hidrófobo inerte y el agua zu. La extracción se lleva además a cabo según procedimientos conocidos por el experto. Se obtiene adicionalmente una composición sólida, que contiene al menos un emulgente agua-en-aceite o al menos un coloide protector, al menos un emulgente aceite-en-agua (reticulante) y al menos un homo- o copolímero conforme a la invención, así como, si fuera necesario, aditivos habituales. Otro objetivo de la presente invención son, por consiguiente, composiciones sólidas que contengan al menos un emulgente agua-en-aceite o al menos un coloide protector y al menos un homo- o copolímero conforme a la invención, así como, si fuera necesario, aditivos habituales. Los aditivos habituales apropiados se han citado previamente.

La composición sólida conforme a la invención contiene preferentemente

- del 0,2 al 16%, preferentemente del 1,0 al 10%, de manera especialmente preferente del 2 al 10% en peso de al menos un emulgente agua-en-aceite o de al menos un coloide protector,
- del 0,2 al 16%, preferentemente del 1 al 10%, de manera especialmente preferente del 2 al 10% en peso de al menos un emulgente aceite-en-agua (reticulante) y
- del 10 al 99,6%, preferentemente del 20 al 79,7%, de manera especialmente preferente del 40 al 60% en peso de al menos un homo- o copolímero conforme a la invención,
- del 0 al 40%, preferentemente del 1,0 al 30%, de manera especialmente preferente del 2 al 20% en peso de aditivos habituales

ascendiendo la suma total de los componentes al 100% en peso.

Estas composiciones sólidas pueden transformarse por adición de un líquido hidrófobo inerte y agua en emulsiones W/O. Las composiciones de estas emulsiones W/O se han descrito ya anteriormente.

Otro objetivo de la presente invención es el empleo de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético o su sal como reductor en un procedimiento para la elaboración de homo- o copolímeros mediante homo- o copolimerización de ácidos car-

boxílicos radicalmente polimerizables, sus sales o derivados como monómeros, si fuera necesario, con comonómeros adicionales y, si fuera necesario, con al menos un reticulante, en una polimerización en emulsión inversa, en presencia de al menos un par de iniciadores redox comprendiendo un oxidante y un reductor. Las sales del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético empleadas preferentemente, los monómeros, si fuera necesario, los comonómeros adicionales y, si fuera necesario, el reticulante empleado, así como las condiciones y componentes preferidos de la polimerización en emulsión inversa y oxidante preferido se han descrito ya anteriormente. Como reductor se emplea de manera especialmente preferente la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético.

Mediante el empleo del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético o su sal es posible una polimerización de los monómeros citados y, si fuera necesario, comonómeros, sin la aparición de un periodo de inducción, incluso con bajas concentraciones de componente oxidante. Las concentraciones apropiadas de componente oxidante y componente reductor, así como los componentes adicionales se han descrito ya anteriormente. No es necesario el empleo de metales de transición para la prevención o acortamiento del periodo de inducción. Por consiguiente, el empleo conforme a la invención se lleva a cabo preferentemente sin adición de compuestos de metales de transición. Con ayuda del empleo conforme a la invención se obtienen (co)polímeros, que presentan propiedades favorables del producto, particularmente buenos valores de ojos de pez y de cuerpos hinchables.

Las emulsiones agua-en-aceite que contengan los (co)polímeros conformes a la invención se emplean generalmente para el espesamiento de soluciones acuosas. Además, una disolución acuosa se mezcla con la emulsión W/O conforme a la invención, llevándose a cabo la liberación de los (co)polímeros conformes a la invención tras la inversión a una emulsión aceite-en-agua (emulsión O/W), originándose un efecto espesante.

Otro objetivo de la presente invención es, por consiguiente, el empleo de las emulsiones agua-en-aceite y/o emulsiones agua-en-aceite conformes a la invención que contengan el (co)polímero conforme a la invención para el espesamiento de soluciones acuosas, preferentemente para el espesamiento de pastas de impresión.

Debido al empleo conforme a la invención pueden obtenerse pastas de impresión con bajos porcentajes de cuerpos hinchables.

Otro objetivo de la presente solicitud son, por consiguiente, pastas de impresión que contengan homo- o copolímeros conformes a la presente solicitud, que presenten una proporción de cuerpos hinchables de, como máximo, un 0,5%, preferentemente de, como máximo, un 0,15% en peso, relativo a la masa total de la pasta de impresión.

En el empleo para el espesamiento de pastas de impresión, particularmente en el ámbito de la industria textil, una disolución acuosa de pigmentos se mezcla con una emulsión W/O y/o una emulsión W/O conforme a la invención, que contenga al menos un (co)polímero conforme a la invención, originándose, tras la inversión a una emulsión O/W mediante liberación de los (co)polímeros conformes a la invención, un efecto espesante. Este efecto espesante se aprovecha, para garantizar un contorno nítido en la impresión textil. Mediante el empleo de los (co)polímeros conformes a la invención y/o de las emulsiones W/O conformes a la invención se evita una formación de ojos de pez y/o de cuerpos hinchables y/o se reducen los (co)polímeros conocidos respecto al estado actual de la técnica.

Otras soluciones acuosas además de las pastas de impresión, donde las emulsiones W/O conformes a la invención y/o los (co)polímeros conformes a la invención se emplean en emulsiones W/O para el espesamiento de sistemas acuosos, son, por ejemplo, las soluciones acuosas en el ámbito de la cosmética, cuidado de la piel o cuidado capilar. Las emulsiones W/O conformes a la invención y/o de conforme a la invención copolímeros se pueden integrar adicionalmente en soluciones acuosas para la impregnación de materiales hidrofílicos como cuero, papel, tejidos, telas sin tejer, así como en aplicaciones en el ámbito agrario.

Otro objetivo de la presente invención es el empleo de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético o su sal, preferentemente su sal disódica, como componente reductor de un par de iniciadores redox, comprendiendo un oxidante y un reductor, para la prevención de periodos de inducción durante la polimerización en emulsión inversa de monómeros hidrosolubles y/o dispersables en agua radicalmente polimerizables, preferentemente ácidos carboxílicos alifáticos o vinílicamente insaturados, sus sales o derivados como monómeros, si fuera necesario, con comonómeros adicionales, no añadiéndose ningún compuesto de metal de transición. Con ayuda del empleo del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético o su sal como componente reductor es posible, evitar los periodos de inducción durante la polimerización en emulsión inversa y preparar así (co)polímeros con excelentes propiedades del producto, particularmente buenos valores de ojos de pez y de cuerpos hinchables. Los monómeros preferidos, si fuera necesario, los comonómeros empleados, componente oxidantes y condiciones de reacción se han descrito ya anteriormente. Como componente reductor se integra preferentemente la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético. Los siguientes ejemplos explican adicionalmente la invención.

Ejemplos

a) Definiciones

5 Ojos de Pez

Partículas poliméricas, que surgen durante la polimerización y superan un cierto tamaño. Se separan por filtración durante la purificación de la emulsión W/O. Por consiguiente, con altos porcentajes de ojos de pez, un encarecimiento de los costes de fabricación queda registrado por un alto coste de filtración. La determinación de los ojos de pez se realiza a través de una purificación de la emulsión W/O a través de un filtro de 125 μm , a continuación de su elaboración. La proporción de ojos de pez se indica en % de la masa total de la emulsión W/O.

Cuerpos Hinchables

15 Partículas, que se forman durante la aplicación, es decir, durante la inversión de la emulsión W/O para la elaboración de la pasta de impresión, y superan un cierto tamaño. La determinación de los cuerpos hinchables se efectúa por inversión mediante agitación de 100 g de una emulsión W/O en agua 8/VE y 2 g de Luprintol PE Neu, seguida de filtración separadora de esta pasta con una gasa de 80 μm de tamaño de poro y deshidratación y pesado del residuo. La indicación se lleva a cabo en % de la respectiva pasta.

20 Mediante el empleo de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, o su sal, particularmente la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético (=Bruggolite FF6) de la compañía Brüggemann Chemical como componente reductor podía encontrarse un método, en el que tampoco en el caso de bajas concentraciones de componente oxidante aparece ningún periodo de inducción y los polímeros de emulsión poseen propiedades favorables de aplicación.

25 Esto posibilita el desarrollo de un método de producción libre de metales de transición de emulsiones W/O, que presenten bajos números de ojos de pez y cuerpos hinchables con obtención de las propiedades relevantes para la especificación.

30 Instrucciones Generales de Operación para los Ejemplos 1 a 7

En un vaso agitador se mezclaron 407 g de agua destilada con 300 g de ácido acrílico (al 100%), así como 284 g de una disolución acuosa al 50% de amoníaco, 75 g de una disolución acuosa al 50% de acrilamida, 27 g de una disolución acuosa al 1% de metilbisacrilamida, 7,08 g de una disolución acuosa al 0,41% de Trilon D, 6,75 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico y la cantidad señalada en la Tabla 1 de una disolución acuosa al 1% de Bruggolite FF6. Tras la neutralización efectuada de la fase acuosa con el amoníaco existente, ésta se introdujo en un segundo vaso agitador (2 litros de HWS, con agitador de ancla), en la que se encontraba una fase orgánica de 300 g de Shellsol D70 (al 100%).

40 Con inyección de nitrógeno (con 15 litros/hora) y enfriamiento en baño de agua, se preemulsionaron entonces en el segundo vaso agitador las fases acuosas y orgánicas unidas a 400 rpm durante 60 minutos. Posteriormente se redujo el número de revoluciones del agitador a 200 rpm, se calentó a 31°C y se añadió una alimentación de una cantidad indicada en la Tabla 1 de una disolución acuosa al 10% de persulfato sódico y comenzó así la polimerización.

45 La temperatura inicial ascendió, además, a los 31,0°C. La polimerización comenzó inmediatamente y se alcanzó una temperatura máxima indicada en la Tabla 1. Después de que la temperatura hubiera caído hasta 1°C, se añadió otra alimentación de 16,88 g de una disolución acuosa al 10% de persulfato sódico y, 10 minutos más tarde, se añadieron otra vez 11,81 g de una disolución acuosa al 10% de Rongalit. De este modo se obtiene una emulsión de aceite mineral, agua y copolímeros del ácido acrílico ricos en grupos carboxílicos.

50 Así, significan

Shellsol D 70	aceite mineral de Shell AG)
55 Span 80	(emulgente de Uniqema a base de monooleato de sorbitán)
Lutensol LF 400	(emulgente de la corporación BASF, a base de alcoholes principalmente lineales epoxidados y propoxilados),
60 Trilon ^R D	(agentes complejantes de la corporación BASF, a base de la sal trisódica del ácido hidroxietilendiamintriacético en agua)
Rongalit ^R C	(reductor de la corporación BASF, a base de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfónico)
65 Bruggolite FF6	reductor de Brüggemann Chemical a base de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, sal disódica.

TABLA 1

Ejemplo	Cantidad Bruggolite FF6 [g]	Cantidad Persulfato Sódico antes del Inicio de la Polimerización [g]	T _{max} [°C]	Ojos de Pez [%]	Cuerpos Hinchables [%]
1	0,67	5,06	77,8	0,01	0,24
2	1,35	5,06	80,0	0,01	0,07
3	1,69	5,06	80,5	0,01	0,02
4	2,03	5,06	82,3	0,01	0,01
5	1,35	4,22	77,6	0,01	0,01
6	1,35	3,38	76,6	< 0,01	0,01
7	1,35	2,53	76,7	< 0,01	0,01

25 Instrucciones Generales de Operación para los Ejemplos 8 a 20

En un vaso agitador se mezclaron 274 g de agua destilada con 200 g de ácido acrílico (al 100%), así como 189 g de una disolución acuosa al 50% de amoníaco, 50 g de una disolución acuosa al 50% de acrilamida, 18 g de una disolución acuosa al 1% de metilenbisacrilamida, 4,72 g de una disolución acuosa al 0,41% de Trilon D, 4,5 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico y la cantidad señalada en la Tabla 2 de una disolución acuosa al 1% de Bruggolite FF6. Tras la neutralización efectuada de la fase acuosa con el amoníaco existente, ésta se introdujo en un segundo vaso agitador (2 litros de HWS, con agitador de ancla), en la que se encontraba una fase orgánica de 200 g de Shellsol D70 (al 100%), 20 g de Lutensol LF 400 (al 100%) y 17,5 g de Span 80 (al 100%).

35 Con inyección de nitrógeno (con 15 litros/hora) y enfriamiento en baño de agua, se preemulsionaron entonces en el segundo vaso agitador las fases acuosas y orgánicas unidas a 400 rpm durante 60 minutos. Posteriormente se redujo el número de revoluciones del agitador a 200 rpm, se calentó a 31°C y se añadió una alimentación de una cantidad indicada en la Tabla 2 de un oxidante y comenzó así la polimerización.

40 La temperatura inicial ascendió, además, a los 31,0°C. La polimerización comenzó inmediatamente y se alcanzó una temperatura indicada en la Tabla 2. Después de que la temperatura hubiera caído hasta 1°C, se añadió otra alimentación de la cantidad indicada en la Tabla 2 de un oxidante y, 10 minutos más tarde, se añadieron otra vez 7,88 g de una disolución acuosa al 10% de Rongalit. De este modo se obtiene una emulsión de aceite mineral, agua y copolímeros del ácido acrílico ricos en grupos carboxílicos.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2

Ejemplo	Cantidad Brüggolite FF6 [g]	Cantidad [g] y Tipo de Oxidante Antes del Comienzo de la Polimerización	Cantidad [g] y Tipo de Utilizados Oxidante Tras el Comienzo de la Polimerización	T _{max} [°C]	Ojos de Pez [%]	Cuerpos Hinchables [%]
8	0,90	0,90; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	11,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	67,0	< 0,01	0,01
9	0,90	0,68; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	11,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	67,7	< 0,01	0,01
10	1,13	2,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	11,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	69,4	< 0,01.	0,01
11	1,13	1,91; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	11,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	57,1 0,01	0,28	
12	1,13	2,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	11,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	58,5	0,01	0,09
13	1,13	2,59; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	11,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	62,8	< 0,01	0,01
14	1,13	0,97; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	4,83; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	53,7	< 0,01	0,01

Tabla 2 (Continuación)

Ejemplo	Cantidad Brüggolite FF6 [g]	Cantidad [g] y Tipo de Oxidante Antes del Comienzo de la Polimerización	Cantidad [g] y Tipo de Utilizados Oxidante Tras el Comienzo de la Polimerización	T _{max} [°C]	Ojos de Pez [%]	Cuerpos Hinchables [%]
15	1,13	1,45; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	4,83; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	54,0	< 0,01	0,01
16	1,13	0,97; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	4,83; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	53,7	< 0,01	0,03
17	1,13	0,49; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	11,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	59,5	0,05	0,09
18	1,13	0,25; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	11,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	59,1	0,02	0,06
19	1,13	0,13; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	11,25; disolución acuosa al 10% de persulfato sódico	55,6	< 0,01	0,01
20	1,13	1,28; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	4,84; disolución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno	55,4	< 0,01	0,13

ES 2 291 916 T3

Instrucciones Generales de Operación para los Ejemplos 21 a 26

En un vaso agitador se mezclaron 261,4 g de agua destilada con 200 g de ácido acrílico (al 100%), así como 188 g de una disolución acuosa al 50% de amoníaco, 50 g de una disolución acuosa al 50% de acrilamida, un reticulante indicado en la Tabla 3, 4,72 g de una disolución acuosa al 0,41% de trilon D, un regulador indicado en la Tabla 3 y 0,90 g de una disolución acuosa al 1% de Brüggolite FF6. Tras la neutralización efectuada de la fase acuosa con el amoníaco existente, ésta se introdujo en un segundo vaso agitador (2 litros de HWS, con agitador de ancla), en la que se encontraba una fase orgánica de 200 g de Shellsol D70 (al 100%), 20 g de Lutensol LF 400 (al 100%) y 17,5 g de Span 80 (al 100%).

Con inyección de nitrógeno (con 15 litros/hora) y enfriamiento en baño de agua, se preemulsionaron entonces en el segundo vaso agitador las fases acuosas y orgánicas unidas a 400 rpm durante 60 minutos. Posteriormente se redujo el número de revoluciones del agitador a 200 rpm, se calentó a 31°C y se añadió una alimentación de 0,90 g de una disolución acuosa al 10% de persulfato sódico y comenzó así la polimerización.

La temperatura inicial ascendió, además, a los 31,0°C. La polimerización comenzó inmediatamente y se alcanzó una temperatura máxima indicada en la Tabla 3. Después de que la temperatura hubiera caído hasta 1°C, se añadió otra alimentación de 11,25 g de una disolución acuosa al 10% de persulfato sódico y, 10 minutos más tarde, se añadieron otra vez 7,88 g de una disolución acuosa al 10% de Rongalit. De este modo se obtiene una emulsión de aceite mineral, agua y copolímeros del ácido acrílico ricos en grupos carboxílicos.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 291 916 T3

TABLA 3

Ejemplo	Regulador [g]	Reticulante [g]	T _{max}	Ojos de Pez	Cuerpos Hinchables
21	2,25 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico	33,75 g de una disolución acuosa al 1% de metilenbisacrilamid	63,3	< 0,01	0,07
22	3,38 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico	33,75 g de una disolución acuosa al 1% de metilenbisacrilamid	63,6	< 0,01	0,09
23	4,50 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico	33,75 g de una disolución acuosa al 1% de metilenbisacrilamid	63,6	No determinado	0,02
24	4,50 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico	0,50 g de Laromer LR 8765	64,7	< 0,01	0,01
25	4,50 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico	0,75 g de Laromer LR 8765	65,8	0,01	0,02
26	4,50 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico	1,25 g de Laromer LR 8765	67,2	0,01	0,08

ES 2 291 916 T3

Instrucciones Generales de Operación para los Ejemplos 27 a 29

En un vaso agitador se mezclaron 273,5 g de agua destilada con 200 g de ácido acrílico (al 100%), así como 188 g de una disolución acuosa al 50% de amoníaco, 50 g de una disolución acuosa al 50% de acrilamida, 18 g de una disolución acuosa al 1% de metilénbisacrilamida, 4,80 g de una disolución acuosa al 0,41% de Trilon C, 4,5 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico y 1,13 g de una disolución acuosa al 1% de Brüggolite FF6. Tras la neutralización efectuada de la fase acuosa con el amoníaco existente, ésta se introdujo en un segundo vaso agitador (2 litros de HWS, con agitador de ancla), en la que se encontraba una fase orgánica de una cantidad indicada en la Tabla 4 de Shellsol D70 (al 100%), 20 g de Lutensol LF 400 (al 100%) y una cantidad indicada en la Tabla 4 de Span 80 (al 100%).

Con inyección de nitrógeno (con 15 litros/hora) y enfriamiento en baño de agua, se preemulsionaron entonces en el segundo vaso agitador las fases acuosas y orgánicas unidas a 400 rpm durante 60 minutos. Posteriormente se redujo el número de revoluciones del agitador a 200 rpm, se calentó a 28°C y se añadió una alimentación de 1,91 g de una disolución acuosa al 10% de persulfato sódico y comenzó así la polimerización.

La temperatura inicial ascendió, además, a los 28,0°C. La polimerización comenzó inmediatamente y se alcanzó una temperatura indicada en la Tabla 4. Después de que la temperatura hubiera caído hasta 1°C, se añadió otra alimentación de 11,25 g de una disolución acuosa al 10% de persulfato sódico y, 10 minutos más tarde, se añadieron otra vez 7,88 g de una disolución acuosa al 10% de Rongalit. De este modo se obtiene una emulsión de aceite mineral, agua y copolímeros del ácido acrílico ricos en grupos carboxílicos.

TABLA 4

Ejemplo	Cantidad de Shellsol D70	T _{max}	Ojos de Pez	Cuerpos Hinchables
27	180	50,5	0,02	0,52
28	170	53,7	0,02	0,45
29	160	54,4	0,02	0,50

Instrucciones Generales de Operación para los Ejemplos 30 a 42

En un vaso agitador se mezclaron 293,5 g de agua destilada con 200 g de ácido acrílico (al 100%), así como la cantidad indicada en la Tabla 5 de una disolución acuosa al 50% de amoníaco, 50 g de una disolución acuosa al 50% de acrilamida, si fuera necesario, uno o varios de los monómeros adicionales señalados en la Tabla 5, 18 g de una disolución acuosa al 1% de metilénbisacrilamida, 4,80 g de una disolución acuosa al 0,41% de Trilon C, 4,5 g de una disolución acuosa al 1% de ácido fórmico y 1,13 g de una disolución acuosa al 1% de Brüggolite FF6. Tras la neutralización efectuada de la fase acuosa con el amoníaco existente, ésta se introdujo en un segundo vaso agitador (2 litros de HWS, con agitador de ancla), en la que se encontraba una fase orgánica de 190 g de Shellsol D 70 (al 100%), 20 g de Lutensol LF 300 (al 100%) y una cantidad indicada en la Tabla 5 de Span 80 (al 100%).

Con inyección de nitrógeno (con 15 litros/hora) y enfriamiento en baño de agua, se preemulsionaron entonces en el segundo vaso agitador las fases acuosas y orgánicas unidas a 400 rpm durante 60 minutos. Posteriormente se redujo el número de revoluciones del agitador a 200 rpm, se calentó a 30°C y se añadió una alimentación de 1,91 g de una disolución acuosa al 10% de persulfato sódico y comenzó así la polimerización.

La temperatura inicial ascendió, además, a los 30°C. La polimerización comenzó inmediatamente y se alcanzó una temperatura indicada en la Tabla 5. Después de que la temperatura hubiera caído hasta 1°C, se añadió otra alimentación de 11,25 g de una disolución acuosa al 10% de persulfato sódico y, 10 minutos más tarde, se añadieron otra vez 7,88 g de una disolución acuosa al 10% de Rongalit. De este modo se obtiene una emulsión de aceite mineral, agua y copolímeros del ácido acrílico ricos en grupos carboxílicos.

Tabla 5

Ejemplo	Cantidad de Span 80	Primer Monómero Adicional	Segundo Monómero Adicional	Cantidad de Amoniaco [g]	T _{max}
30	17,5	10 g de hidroxietilacrilato (al 100%)	-	186	55,4
31	17,5	10 g hidroxipropilacrilato (al 100%)	-	186	53,5
32	17,5	20 g de anhídrido maleico (al 100%)	-	186	46,5
33	21,75	25 g de hidroxietilacrilato (al 100%)	5 g de monoviniléter de dietilenglicol	186	54,2
34	21,75	20 g de hidroxietilacrilato (al 100%)	20 g de lisina-monohidrato (al 100%)	181	65,6
35	21,75	20 g de hidroxietilacrilato (al 100%)	20 g de 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina (al 100%)	181	68,3
36	21,75	25 g de una disolución acuosa al 80% de metocloruro de dimetilaminoetilacrilato	25 g de lisina-monohidrato (al 100%)	180	66,7
37	21,75	25 g de una disolución acuosa al 80% de metocloruro de dimetilaminoetilacrilato	20 g de octametilendiamina (al 100%)	170,5	71,3
38	21,75	20 g de una disolución acuosa al 80% de metocloruro de dimetilaminoetilacrilato	20 g de hidroxietilacrilato (al 100%)	176	70,3
39	21,75	20 g de una disolución acuosa al 80% de metocloruro de dimetilaminoetilacrilato	20 g de hidroxietilacrilato (al 100%) 20 g hexametilendiamina (100 ig)	164	70,3

Tabla 5 (Continuación)

Ejemplo	Cantidad de Span 80	Primer Monómero Adicional	Segundo Monómero Adicional	Cantidad de Amoníaco [g]	T _{max}
40	21,75	25 g de una disolución acuosa al 80% de metocloruro de dimetilaminoetilacrilato	25 g de hidroxietilacrilato (al 100%)	186	71,3
41	21,75	45 g de una disolución acuosa al 80% de metocloruro de dimetilaminoetilacrilato	-	186	65,3
42	21,75	40 g dimetilaminoacrilato (al 100%)	-	172,1	81,9

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la elaboración de hidrosolubles o en hinchables en agua homo- o copolímeros mediante
5 homo- o copolimerización de monómeros hidrosolubles y/o dispersables en agua radicalmente polimerizables, si fuera necesario, con comonómeros adicionales y, si fuera necesario, al menos un reticulante, en una polimerización en emulsión inversa, en presencia de al menos un par de iniciadores redox comprendiendo un oxidante y un reductor, **caracterizado** porque el reductor es ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y/o su sal.
- 10 2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque como monómeros se emplean ácidos carbo-
xílicos radicalmente polimerizables, sus sales o derivados.
3. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque como monómeros se emplea una mezcla
de ácido acrílico y/o su sal y acrilamida.
- 15 4. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo los siguientes pasos:
 - a) disolución de al menos un emulgente agua-en-aceite o al menos un coloide protector en un líquido hidró-
fobo inerte para la polimerización, formándose una fase oleica,
 - 20 b) disolución o dispersión de los monómeros y, si fuera necesario, comonómeros adicionales, de un emulgente
aceite-en-agua y de al menos un iniciador redox en agua, formándose una fase acuosa,
 - c) mezcla de la fase oleica y de la fase acuosa hasta que la fase acuosa esté emulsionada en la fase oleica,
 - 25 d) homo- o copolimerización de los monómeros utilizados y, si fuera necesario, comonómeros adicionales.
5. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en el procedimiento no
se añade ningún compuesto de metal de transición.
- 30 6. Homo- o copolímeros fabricables según un procedimiento de las Reivindicaciones 1 a 5.
7. Homo- o copolímeros acordes a la Reivindicación 6, **caracterizados** por presentar un contenido en monómeros
residuales de, como máximo, un 5% en peso, preferentemente como máximo un 1% en peso, de manera especialmente
35 preferente como máximo un 0,1% en peso, relativo a la masa total de los homo- o copolímeros.
8. Emulsión agua-en-aceite comprendiendo una fase oleica, que contenga al menos un emulgente agua-en-aceite
o al menos un coloide protector en un líquido hidrófobo inerte, y una fase acuosa emulsionada en la fase oleica, que
contiene al menos un homo- o copolímero conforme a la Reivindicación 6 ó 7.
- 40 9. Emulsión agua-en-aceite acorde a la Reivindicación 7, **caracterizada** por presentar una proporción de ojos de
pez de como máximo un 0,5%, preferentemente de como máximo un 0,01%, relativo a la masa total de la emulsión
W/O.
- 45 10. Composición sólida conteniendo al menos un emulgente agua-en-aceite o al menos un coloide protector, al
menos un emulgente aceite-en-agua y al menos un homo- o copolímero conforme a la Reivindicación 6 ó 7.
11. Empleo de ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y/o su sal como reductor en un procedimiento para la elaboración
de homo- o copolímeros mediante homo- o copolimerización de monómeros hidrosolubles y/o dispersables en agua
50 radicalmente polimerizables, si fuera necesario, con comonómeros adicionales, si fuera necesario, al menos un reticu-
lante, en una polimerización en emulsión inversa, en presencia de al menos un par de iniciadores redox comprendiendo
un oxidante y un reductor.
12. Empleo acorde a la Reivindicación 11, **caracterizado** porque en el procedimiento para la elaboración de homo-
55 o copolímeros no se añade ningún compuesto de metal de transición.
13. Empleo de una emulsión agua-en-aceite acorde a la Reivindicación 8 o de un homo- o copolímero acorde
a la Reivindicación 6 ó 7 para el espesamiento y/o como sustancia absorbente del agua de las soluciones acuosas,
preferentemente para el espesamiento de pastas de impresión.
- 60 14. Pastas de impresión conteniendo homo- o copolímero conforme a la Reivindicación 6 ó 7, **caracterizadas** por
presentar una proporción de cuerpos hinchables de como máximo un 0,5%, preferentemente del 0,15%, relativo a la
masa total de la pasta de impresión.
- 65 15. Empleo del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y/o su sal como componente reductor de un par de iniciadores
redox comprendiendo un oxidante y un reductor para la prevención de los periodos de inducción durante la polime-
rización en emulsión inversa de monómeros hidrosolubles y/o dispersables en agua radicalmente polimerizables, si
fuera necesario, con comonómeros adicionales, no añadiéndose ningún compuesto de metal de transición.