



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 684**

51 Int. Cl.:
C08F 2/22 (2006.01)
C09J 157/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02028834 .6**
96 Fecha de presentación : **23.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1323740**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2003**

54 Título: **Dispersiones acuosas de polímeros, su obtención y su empleo.**

30 Prioridad: **27.12.2001 DE 101 64 183**
06.03.2002 DE 102 09 817

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2011

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

72 Inventor/es: **Wulff, Dirk;**
Centner, Alexander y
Auchter, Gerhard

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

ES 2 359 684 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

Dispersiones acuosas de polímeros, su obtención y su empleo.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, a las dispersiones acuosas de polímeros, que pueden ser obtenidas de conformidad con el procedimiento, así como a su empleo, de manera especial para llevar a cabo la fabricación de pegamentos sensibles a la presión.

10 Las dispersiones acuosas de polímeros encuentran aplicación de múltiples maneras, por ejemplo en forma de agentes de recubrimiento o como impregnación para papel o cuero, como agentes aglutinantes, por ejemplo en las pinturas en dispersión, en las masas de emplaste o en los revoques aglutinados con resinas sintéticas así como, también, en forma de modificadores para materiales de construcción aglomerantes minerales así como en forma de pegamentos o de materias primas para pegamentos.

15 En el estado de la técnica han sido propuestas en diversas ocasiones dispersiones de polímeros, en las que las partículas de los polímeros abarcan, al menos, dos fases poliméricas diferentes entre sí. Tales dispersiones de polímeros se preparan, por regla general, llevándose a cabo, en primer lugar, la preparación de una primera dispersión acuosa de polímeros (primera etapa) y llevándose a cabo en la dispersión acuosa de polímeros, que se obtiene en ese caso, una polimerización en emulsión de monómeros esencialmente hidrófugos (segunda etapa). Esta segunda etapa puede ir seguida también de otras etapas (etapas i). Esta forma de proceder se denomina polimerización escalonada.

20 Con ocasión de la polimerización escalonada se forman dispersiones acuosas de polímeros, en las que las partículas de los polímeros contienen, de manera preponderante, tanto el polímero de la primera etapa de la polimerización así como, también, el polímero de la segunda o bien de las otras etapas de la polimerización. Por regla general, las dispersiones acuosas de polímeros, cuyas partículas polímeros comprenden dos polímeros diferentes entre sí, presentan otras propiedades de aplicación industrial distinta de las de las mezclas de dos dispersiones, que contengan respectivamente la una o bien la otra clase de polímeros. Por lo tanto, la polimerización escalonada es empleada, con frecuencia, para llevar a cabo la modificación de las propiedades de aplicación industrial de las dispersiones acuosas de polímeros.

25 En la publicación WO 98/10001U ha sido descrita una variante especial de la modificación de las dispersiones acuosas de polímeros por medio de la polimerización escalonada. En ese caso se prepara, en primer lugar, una primera dispersión acuosa de polímeros por medio de la polimerización en emulsión convencional. Con esta finalidad, se aportan a continuación otros monómeros que, considerados en sí mismos, puedan polimerizarse también de conformidad con una polimerización en emulsión.

30 A continuación se inicia una polimerización de los monómeros, que han sido aportados, bajo las condiciones de una desodoración química, por medio del aporte de un nuevo iniciador. Una vez concluida la primera etapa de la polimerización se interrumpe la reacción de polimerización. Con esta finalidad se enfría el reactor, por regla general hasta una temperatura a la que ya no pueda tener lugar una polimerización por medio de radicales, por ejemplo hasta aproximada 40°C. A continuación se aportan los monómeros de la segunda etapa de polimerización. Una vez concluido este aporte de los monómeros se calienta entonces hasta la temperatura necesaria para llevar a cabo la polimerización y, a continuación, se aporta el iniciador de la polimerización, que es necesario para llevar a cabo la polimerización de los monómeros de la segunda etapa de polimerización. De este modo, se consigue que los monómeros de la segunda etapa produzcan el hinchamiento del polímero de la primera etapa y que, a continuación, se polimericen por completo en las partículas de los polímeros. De esta forma se consiguen mejores propiedades de aplicación industrial del polimerizado, en comparación con los polimerizados polifásicos, que son preparados de manera convencional. Esta forma de proceder conlleva algunos inconvenientes. Por un lado, el enfriamiento y el nuevo calentamiento requieren un coste adicional de energía. Por otra parte, se alarga el tiempo necesario para la llevar a cabo la reacción (tiempo del ciclo) como consecuencia del enfriamiento y del nuevo calentamiento, lo cual tiene como consecuencia, en último lugar, un peor rendimiento espacio-tiempo. Por otra parte, se ha observado que, con frecuencia, no son satisfactorias las propiedades de aplicación industrial, de manera especial en lo que se refiere al empleo de los polimerizados como pegamentos sensibles a la presión.

35 40 45 50 Por lo tanto, la presente invención tiene como tarea proporcionar un procedimiento de polimerización acuosa en emulsión por medio de radicales, con varias etapas, para los monómeros etilénicamente insaturados, que supere los inconvenientes de la ingeniería de operaciones y de procesos, que presenta el estado de la técnica, sin que tengan que ser aceptadas pérdidas en lo que se refiere a las propiedades de aplicación industrial de las dispersiones. Por otra parte, las dispersiones de polímeros, que son preparadas de conformidad con el procedimiento, deben presentar mejores propiedades de aplicación industrial en el campo de los pegamentos sensibles a la presión.

De manera sorprendente, se ha encontrado que esa tarea se resuelve por medio de un procedimiento de polimerización en emulsión con varias etapas, según el cual la polimerización de la segunda y, en caso dado, de las otras etapas de polimerización se llevan a cabo en presencia del iniciador, que es empleado en la primera etapa de polimerización, y la temperatura en el recipiente de la reacción toma siempre un valor de 70°C como mínimo desde el comienzo de la primera etapa de la polimerización hasta que haya concluido la última etapa de la polimerización.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de dispersiones acuosas de polímeros a través de una polimerización acuosa en emulsión, por medio de radicales, que comprende, al menos, dos etapas, de monómeros etilénicamente insaturados, cuyo procedimiento comprende:

1. una primera etapa de polimerización 1, en la que se lleva a cabo la polimerización de una primera composición de monómeros M(1), según un procedimiento de alimentación de los monómeros, por medio del aporte de un iniciador I(1), que lleva a cabo la iniciación de la polimerización por medio de radicales, obteniéndose una dispersión acuosa de un polimerizado P(1), y
2. otra etapa de polimerización 2, en la que
 - 2a) se aporta a la disposición acuosa del polímero P(1) una composición de monómeros M(2), que presenta una composición de los monómeros diferente de la de la composición de los monómeros M(1), en forma diluida, y
 - 2b) se lleva a cabo la polimerización de la composición de los monómeros M(2) y
3. en caso dado se repiten las etapas 2a y 2b para llevar a cabo la realización de otras etapas de polimerización i,
 - constituyendo la cantidad total de los monómeros M(2) desde un 0,1 hasta un 20 % en peso de los monómeros M(1), que son polimerizados en la etapa 1 y el aporte de la mezcla de monómeros M(2) no se lleva a cabo antes de que concluya el aporte de la mezcla de monómeros M(1), caracterizado porque la polimerización en la etapa de polimerización 2 y, en caso dado, en las otras etapas de polimerización i, se lleva a cabo en presencia de cantidades residuales del iniciador I(1), que ha sido aportado en la primera etapa, o por medio del aporte de otro iniciador I(1) y la temperatura en el recipiente de la reacción tiene un valor de 70°C como mínimo desde el inicio de la etapa 1 hasta la conclusión de la etapa 2b en la última etapa de polimerización.

En este caso, y en lo que sigue, se entiende por composición de monómeros, aquellos los monómeros que deben ser polimerizados en cada etapa, y en caso dado, su mezcla con compuestos activos en la polimerización, tales como los reguladores.

- De conformidad con la invención, el aporte de la mezcla de monómeros M(2), que debe ser polimerizada en la segunda etapa de polimerización, no se lleva a cabo antes de que concluya el aporte de la mezcla de monómeros M(1). Con ocasión de las etapas de polimerización i, en casos dado subsiguientes, se cumple lo mismo en lo que respecta a la etapa de polimerización i-1, respectivamente precedente, significando el número correlativo i el número correspondiente de la etapa de polimerización. De manera preferente, el intervalo de tiempo, que está comprendido entre la conclusión del aporte de los monómeros M(1) y el inicio del aporte de los monómeros M(2) toma un valor de, al menos, 5 minutos, de manera preferente toma un valor de, al menos 10 minutos y, de manera especial, toma un valor de, al menos, 15 minutos. Por regla general, este intervalo de tiempo no superará una duración de 1,5 horas, de manera preferente no superará una duración de 1 hora y, de manera especial, no superará una duración de 45 minutos.
- De marea preferente, la polimerización de la primera etapa de polimerización se llevará a cabo, antes de efectuar el aporte de los monómeros M(2), hasta que la conversión de los monómeros M(1), que son polimerizados en la primera etapa de la polimerización, sea de un 95 % como mínimo y, de manera especial, hasta que sea de un 98 % como mínimo. La conversión de los monómeros M(1) en la primera etapa, en el instante t puede ser determinada de forma en sí conocida, por ejemplo por medio de la detención de la polimerización en una muestra con ayuda de un agente de detención o por medio del seguimiento del tono térmico de la reacción de polimerización. Como agentes de detención entran en consideración los inhibidores de la polimerización usuales, por ejemplo la hidroquinona o la fenotiazina, que son empleados de manera usual en forma de soluciones, por ejemplo en alcoholes.

El aporte de los monómeros M(2) se lleva a cabo en forma no diluida o bien en forma pura, es decir que no se lleva a cabo en forma de una emulsión acuosa ni en forma de una solución. Se entiende por el concepto de forma pura las calidades usuales de los monómeros, como las que presentan usualmente los monómeros, que son empleados en una polimerización en emulsión. El aporte de los monómeros M(2) debería llevarse a cabo de la forma más rápida posible y, por regla general, no debe requerir un tiempo mayor que 1 hora, de conformidad con la cantidad de los monómeros aportados, de manera preferente no debe requerir más de 30 minutos y, de manera especial, no debe

requerir más de 15 minutos. Se supone, sin pretender un compromiso teórico que, en este caso, se provoca un hinchamiento del polimerizado de la primera etapa de polimerización por medio de los monómeros M(2), como paso previo a que se polimericen los monómeros M(2) en la segunda etapa de polimerización.

5 De conformidad con la invención, se inicia la polimerización de la mezcla de monómeros M(2) en la segunda etapa de polimerización por medio del iniciador I(1), que es empleado en la primera etapa. Con esta finalidad se procede, por regla general, de tal manera que el aporte del iniciador I(1) en la primera etapa de la polimerización no concluya antes de que hayan sido aportados en el recipiente de la polimerización todos los monómeros M(1) bajo las condiciones de la polimerización, es decir por encima de 70°C. Sin embargo, puede proseguirse el aporte del iniciador I(1) más allá de este instante, por ejemplo hasta el inicio o hasta que se concluya el aporte de los monómeros M(2) o bien M(i) o, incluso, más allá de dicho instante. Evidentemente, también puede procederse de tal manera, que el aporte del iniciador sea interrumpido con o una vez concluido el aporte de M(1) y que sea llevado a cabo entonces de nuevo el aporte del iniciador I(1). En una forma preferente de realización se concluye el aporte de I(1), como mínimo, cuando se haya concluido el aporte de los monómeros M(1) y, como máximo, antes del aporte de los monómeros M(2), por ejemplo como máximo al cabo de 30 minutos y, de manera especial, como máximo al cabo de 15 desde la conclusión del aporte de los monómeros M(1). En otra forma de realización se lleva a cabo la interrupción del aporte del iniciador con, o como máximo al cabo de 15 minutos desde, la conclusión del aporte de los monómeros M(1). A continuación se reinicia el aporte del iniciador al cabo de una interrupción momentánea, por ejemplo con el inicio o con la conclusión del aporte de los monómeros M(2) o entremedias. En otra forma de realización se lleva a cabo el aporte del iniciador I(1) más allá del instante en que se concluya el aporte de M(1), hasta la conclusión del aporte de los monómeros M(2) o bien M(i). Sin embargo, en contra de lo que ocurre en otros procedimientos del estado del técnica, no es preciso el aporte de otro iniciador después del aporte de los monómeros M(2).

De conformidad con la invención, la realización de todas las etapas de polimerización se lleva a cabo a temperaturas de 70°C como mínimo, de manera preferente de 75°C como mínimo y, de manera especial, de 80°C como mínimo.

25 Como iniciadores de la polimerización I(1) son adecuados, básicamente, todos aquellos iniciadores, que puedan iniciar una polimerización en emulsión por medio de radicales, controlada, a temperaturas situadas por encima de los 70°C. A estos iniciadores pertenecen los peróxidos inorgánicos, de manera especial los peroxodisulfatos, tales como los peroxodisulfatos de los metales alcalinos y de amonio, por ejemplo el peroxodisulfato de sodio, así como los peróxidos y los hidroperóxidos orgánicos tales como el peróxido de terc.-butilo, el hidroperóxido de cumol, el hidroperóxido de pinano, el hidroperóxido de diisopropilfenilo, el peróxido de dibenzoilo, el peróxido de dirauloilo y el peróxido de diacetilo. De igual modo, también son adecuados los denominados sistemas iniciadores de tipo redox, que contienen, además de un peróxido orgánico y/o de un hidroperóxido orgánico, un componente de acción reductora. A título de componentes de acción reductora entran en consideración, de manera especial, los sulfitos de los metales alcalinos, el ácido ascórbico, el producto de adición de acetona con bisulfito así como las sales de los metales alcalinos del ácido hidroximetanosulfónico.

A título de sistemas iniciadores I(1) son empleados, de manera especial, los peróxidos inorgánicos, de manera especial los peroxodisulfatos. La cantidad del iniciador correspondiente, referida a los monómeros polimerizados respectivamente en una etapa de la polimerización, depende, de forma en sí conocida, del tipo del iniciador y del tipo de los monómeros polimerizados. De manera usual, esta cantidad se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 2 % en peso y, de manera especial, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 0,2 y un 1 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros polimerizados en todas las etapas de la polimerización.

45 El procedimiento de conformidad con la invención se caracteriza, frente a los procedimientos del estado de la técnica, por ejemplo frente a los procedimientos de la publicación WO 98/10001, porque no se requiere un enfriamiento de la mezcla de la reacción después de la obtención del polimerizado P1 y como paso previo al aporte de los monómeros M(2). De este modo se mejora el balance de energía del procedimiento y se acortan los tiempos del ciclo o bien se aumenta el rendimiento espacio – tiempo. De manera sorprendente, tampoco es necesario el aporte de un iniciador, diferente de I(1), para llevar a cabo la iniciación de la polimerización de los monómeros M(2).

50 El procedimiento de conformidad con la invención es adecuado, básicamente, para llevar a cabo la obtención de diversos polímeros en emulsión polifásicos, suponiendo la proporción de los monómeros M(2) y, en caso dado, M(i), que son polimerizados en la segunda y en las otras etapas de polimerización, no más de un 20 % en peso, de manera preferente no más de un 15 % en peso y, de manera especialmente preferente, no más de un 10 % en peso de los monómeros M(1) polimerizados en la etapa de polimerización 1. Por regla general, la cantidad total de todos los monómeros $[M(2) + \sum M(i)]$ está comprendida entre un 0,1 y un 20 % en peso, de manera preferente está comprendida entre un 0,5 y un 15 % en peso y, de manera especial, está comprendida entre un 1 y un 10 % en peso, referido a la cantidad de los monómeros M(1).

Se entiende por sí mismo que, con el fin de alcanzar una modificación, tienen que ser diferentes entre sí la mezcla de monómeros M(1), que es empleada en la primera etapa de la polimerización, de las mezclas de monómeros M(2)

o bien M(i), que son polimerizadas en la segunda o bien en las otras etapas de la polimerización. Estas diferencias están reflejadas, por regla general, en parámetros físicos tales como la temperatura de transición vítrea, la hidrofilia o la aptitud al hinchamiento. El procedimiento, de conformidad con la invención, es empleado, de manera preferente, para llevar a cabo la obtención de aquellos polimerizados, cuyas fases polímeras presenten temperaturas de transición vítrea diferentes, presentando los polimerizados P(2), que son preparados en la segunda etapa de la polimerización, de manera preferente, una temperatura de transición vítrea mayor que la de los polimerizados P(1), que son preparados en la primera etapa de la polimerización.

En ese caso, se ha revelado frecuentemente de utilidad llevar a cabo la estimación de la temperatura de transición vítrea T_g del polímero dispersado con ayuda de la medición de la composición de los monómeros. De conformidad con las publicación del autor Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] y de conformidad con la publicación Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), páginas 17, 18) se cumple para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos con grandes pesos moleculares, con una buena aproximación, que

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

significando X^1, X^2, \dots, X^n los segmentos másicos de los monómeros 1, 2, ..., n y significando $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea en grados Kelvin del polímero correspondiente constituido, únicamente, por uno de los monómeros 1, 2, ..., n. Estas últimas son conocidas, por ejemplo, por la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) página 169 o por la publicación de los autores J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed, J. Wiley, New York 1989.

Por regla general, se procede con ocasión de la obtención de tal manera, que se prepara en la primera etapa de la polimerización un polimerizado P(1), que presenta una temperatura de transición vítrea T_g^1 y la mezcla de los monómeros M(2) o bien M(i) se elige de tal manera, que corresponda a un polimerizado P(2) o bien P(i) con una temperatura de transición vítrea teórica T_g^2 o bien T_g^i (calculada según Fox), que se encuentre por encima de T_g^1 en una magnitud de 10 Kelvin como mínimo, de marea preferente de 20 Kelvin como mínimo y, de manera especial, de 40 Kelvin como mínimo.

Una forma preferente de realización del procedimiento, de conformidad con la invención, se refiere a la obtención de polimerizados en emulsión, que pueden ser empleados como pegamentos o como componentes para pegamentos en pegamentos sensibles a la presión. De conformidad con la invención, son preferentes en este caso aquellos polimerizados en emulsión, en los que el polimerizado P(1) presente una temperatura de transición vítrea T_g^1 no mayor que 0°C, de manera preferente no mayor que -10°C y, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido entre -20°C y -60°C. Por lo tanto, la composición de la mezcla de monómeros M(1), que es empleada en la primera etapa de la polimerización, será elegida de tal manera, que corresponda a un polimerizado P(1) con las temperaturas de transición vítrea T_g^1 , que han sido indicadas más arriba. La mezcla de monómeros M(2) o bien M(i) se elegirá preferentemente de tal forma, que la temperatura de transición vítrea T_g^2 o bien T_g^i teórica, que corresponde a la composición de los monómeros, sea de 0°C como mínimo, de manera preferente de 5°C como mínimo y, de manera especial, de 10°C como mínimo. En una forma de realización de la invención T_g^2 o bien T_g^i se encuentran situadas en el intervalo comprendido entre 10°C y 40°C. En otra forma de realización T_g^2 o bien T_g^i se encuentra por encima de los 40°C.

En tanto en cuanto los polimerizados en emulsión deban ser empleados como agentes aglutinantes para pinturas en dispersión, exentas de disolventes, se elegirá la composición de la mezcla de los monómeros M(1) por regla general de tal manera, que resulte un polimerizado P(1), cuya temperatura de transición vítrea T_g^1 se encuentre situada en el intervalo comprendido entre -20 y +30°C y que, de manera preferente, se encuentre situada en el intervalo comprendido entre -10 y +15 °C. Las temperaturas de transición vítrea T_g^2 o bien T_g^i toman preferentemente valores de 40°C como mínimo, de manera especial de 60 como mínimo y, de manera especialmente preferente de 80 °C como mínimo.

Básicamente, no existe básicamente ningún tipo de limitaciones en lo que se refiere al tipo de los monómeros, que deben ser polimerizados. Básicamente, son adecuados todos aquellos monómeros y mezclas de monómeros, que puedan ser polimerizados según el método de una polimerización en emulsión acuosa por medio de radicales. Por lo tanto, la mezcla de monómeros M(1) así como, también, los monómeros M(2) de la segunda etapa de la polimerización o bien los monómeros M(i) de las otras etapas de la polimerización i contienen, al menos, un 80 % en peso y, de manera preferente, al menos un 90 % en peso, respectivamente referido a la correspondiente mezcla de los monómeros, de monómeros hidrófugos, monoetilénicamente insaturados o bien dietilénicamente insaturados conjugados, es decir de monómeros con una solubilidad en agua de 30 g/l como máximo (a 25°C y a 1 bar). Los monómeros hidrófugos típicos son elegidos entre los monómeros vinil aromáticos tales como el estireno, el α -metilestireno, orto-cloroestireno, o los viniltoluenos, los ésteres de vinilo de los ácidos monocarboxílicos con 1 hasta 18 átomos de carbono, de manera preferente con 1 hasta 12 átomos de carbono, tales como el acetato de vinilo, el

propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el valerato de vinilo, el hexanoato de vinilo, el hexanoato de vinil-2-etilo, el decanoato de vinilo, el laurato de vinilo, el estearato de vinilo y los ésteres de vinilo de los ácidos Versatic® (los ácidos Versatic® son ácidos carboxílicos alifáticos, ramificado, con 5 hasta 11 átomos de carbono). De la misma manera, entran en consideración a título de monómeros hidrófugos los ésteres de los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos con 3 hasta 10 átomos de carbono α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles con 1 hasta 20 átomos de carbono, de manera preferente con 1 hasta 12 átomos de carbono y, de manera especial, con 1 hasta 8 átomos de carbono o con cicloalcanoles con 5 hasta 8 átomos de carbono. Los alcanoles con 1 hasta 20 átomos de carbono son, por ejemplo, el metanol, el etanol, el n-propanol, el i-propanol, el 1-butanol, el 2-butanol, el isobutanol, el terc.-butanol, el n-hexanol, el 2-etilhexanol, el n-decanol, el alcohol láurílico y el alcohol estearílico. Los cicloalcanoles adecuados son, por ejemplo, el ciclopentanol y el ciclohexanol. Ejemplos de tales monómeros son los acrilatos de alquilo y los metacrilatos de alquilo tales como el éster de etilo del ácido acrílico, el éster de isopropilo del ácido acrílico, el éster de n-butilo del ácido acrílico, el éster de isobutilo del ácido acrílico, el éster del 1-hexilo del ácido acrílico, el éster de terc.-butilo del ácido acrílico, el éster de 2-etilhexilo del ácido acrílico, el éster de 2-laurilo del ácido acrílico, el éster de 2-estearilo del ácido acrílico, el éster de metilo del ácido metacrílico, el éster de etilo del ácido metacrílico, el éster de isopropilo del ácido metacrílico, el éster de n-butilo del ácido metacrílico, el éster de isobutilo del ácido metacrílico, el éster de 1-hexilo del ácido metacrílico, el éster de terc.-butilo del ácido metacrílico, el éster de 2-etilhexilo del ácido metacrílico, el éster de 2-laurilo del ácido metacrílico, el éster de 2-estearilo del ácido metacrílico, así como los ésteres de dialquilo del ácido maleico, del ácido itacónico o del ácido fumárico tales como el éster de dimetilo del ácido maleico, el éster de di-n-butilo del ácido maleico y el éster de di-n-butilo del ácido fumárico. Los monómeros hidrófugos adecuados son también los dienos conjugados preferentemente con 4 a 10 átomos de carbono, tales como el 1,3-butadieno, el isopreno o el cloropreno, las olefinas preferentemente con 2 hasta 6 átomos de carbono, tales como el etileno, el propeno, el 1-buteno y el isobuteno, o el cloruro de vinilo.

Además de los monómeros hidrófugos, monoetilénicamente insaturados, que han sido citados más arriba, los monómeros, que deben ser polimerizados en las etapas individuales de la polimerización, pueden abarcar también uno o varios comonómeros, diferentes de los anteriores. La proporción de los comonómeros, referida a los monómeros, que deben ser polimerizados respectivamente en una etapa de la polimerización, no sobrepasará, por regla general, un 20 % en peso y, de manera preferente, no sobrepasará un 10 % en peso. En la mezcla de monómeros M(1) la proporción de los comonómeros se encuentra situada, por regla general, en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 20 % en peso, de manera preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 0,2 y un 10 % en peso. La proporción de los comonómeros en la segunda y en las otras etapas de la polimerización corresponde a un valor, por regla general, no mayor que un 10 % en peso y, de manera especial, corresponde a un valor no mayor que un 5 % en peso, referido a los monómeros M(2) o bien M(i), que debe ser polimerizados en estas etapas de la polimerización. En una forma de realización especialmente preferente, los monómeros M(2) y M(i) comprenden, de manera exclusiva o prácticamente de manera exclusiva, (es decir $\geq 99,9$ % en peso) monómeros hidrófugos monoetilénicamente insaturados del tipo que ha sido citado más arriba.

A título de comonómeros entran en consideración, básicamente, todos los monómeros monoetilénicamente insaturados y polietilénicamente insaturados, que puedan ser copolimerizados con los monómeros hidrófugos bajo las condiciones de una polimerización en emulsión acuosa por medio de radicales. Tales monómeros son básicamente conocidos por el técnico en la materia y comprenden:

- los monómeros monoetilénicamente insaturados limitadamente solubles en agua (solubilidad situada en el intervalo comprendido entre 30 y 150 g/l a 25°C y 1 bar), tal como el acrilato de metilo, al acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. La proporción de tales monómeros puede llegar hasta un 20 % en peso inclusive y, de manera preferente puede llegar hasta un 10 % en peso inclusive, referido a los monómeros, que deben ser polimerizados en la etapa de la polimerización;
- los monómeros neutros monoetilénicamente insaturados con una solubilidad en agua no mayor que 150 g/l, (a 25°C y 1 bar), por ejemplo las amidas de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como la acril amida, la metacrilamida, los ésteres de hidroxi-alquilo con 2 hasta 4 átomos de carbono de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como el acrilato de 2-hidroxi-etilo, el metacrilato de 2-hidroxi-etilo, el (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo y de 3- hidroxi-propilo así como (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, los ésteres de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con oligoalquilenglicoles y con polialquilenglicoles o con monoalquiléteres de oligoalquilenglicoles y de polialquilenglicoles con grados de alcoxilación situados, por ejemplo, en el intervalo comprendido entre 2 y 200, por ejemplo el acrilato de metilpolienglicol y el metacrilato de metilpolietilenglicol con grados de alcoxilación situados, por ejemplo, en el intervalo comprendido entre 2 y 100. La proporción de tales monómeros no supone, por regla general, más de un 10 % en peso y, de manera especial, no supone más de un 5 % en peso;
- los monómeros monoetilénicamente insaturados con, al menos, un grupo ácido, por ejemplo los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido vinilacético, el ácido crotónico y el ácido itacónico, los ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados

tales como el ácido vinilsulfónico y el ácido alilsulfónico, el ácido acriloxietilsulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, los ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados tales como el ácido vinilfosfónico, el ácido alilfosfónico y el ácido metalilfosfónico así como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico así como las sales de los ácidos monoetilénicamente insaturados, que han sido citados más arriba, de manera preferente las sales de los metales alcalinos y las sales de amonio. La proporción de dichos monómeros no es, por regla general, mayor que un 5 % en peso y se encuentra situada, en el caso de los monómeros M(1), preferentemente en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 5 % en peso y, de manera especial, en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 2 % en peso, referido a los monómeros M(1). De manera preferente, los monómeros M(2) o bien M(i) no contienen o ya no contienen más de un 1 % en peso, de manera preferente no más de un 0,1 % en peso de los monómeros con una función de ácido, que han sido citados más arriba;

- los monómeros dietilénicamente insaturado o polietilénicamente insaturados, que conduce, con ocasión de la polimerización, a una reticulación. En ese caso se trata, por regla general, de aquellos monómeros que presentan dos enlaces etilénicamente insaturados, no conjugados, por ejemplo los diésteres de los alcoholes divalentes con los ácidos carboxílicos con 3 hasta 8 átomos de carbono α,β -monoetilénicamente insaturados tales como el bisacrilato de glicol, el bisacrilato de propanodiol, el bisacrilato de butanodiol, el bisacrilato de hexanodiol, el bisacrilato de dietilenglicol y el bisacrilato de trietilenglicol así como los correspondientes metacrilatos, se trata de ésteres de los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados con alquenoles tal como el (met)acrilato de biciclo decenilo así como el divinilbenzeno, la N,N'-divinilurea, la N,N'-divinilimidazolidona, el ftalato de dialilo y similares. De manera preferente la proporción de dichos monómeros en los monómeros M(1), que deben ser polimerizados en la primera etapa de la polimerización, no supone más de un 5 % en peso. En una forma preferente de realización del procedimiento, de conformidad con la invención, la mezcla de monómeros M(1) no contiene o ya no contiene más de un 0,1 % en peso, de manera especial ya no contiene más de un 0,01 % en peso de tales monómeros, referido a la mezcla de monómeros M(1). La proporción de tales monómeros en la mezcla de monómeros M(2) o bien M(i) no supone, por regla general, más de un 1 % en peso, referido a la correspondiente mezcla de monómeros. En una forma preferente de realización del procedimiento, de conformidad con la invención, las mezclas de monómeros M(2) o bien M(i) no contienen o ya no contienen más de un 0,1 % en peso, de manera especial no más de un 0,01 % en peso de tales monómeros.

El procedimiento, de conformidad con la invención, es adecuado de manera especial para llevar a cabo la obtención de aquellos polímeros en emulsión, cuya fase polímera P(1) esté constituida, de manera esencial, por una mezcla de, al menos, un acrilato de alquilo con 2 hasta 20 átomos de carbono y de, al menos, otro monómero, elegido entre el acrilato de metilo, los metacrilatos de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, los monómeros vinilaromáticos, el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. Por lo tanto, en una forma preferente de realización del procedimiento, de conformidad con la invención, la mezcla de monómeros M(1) comprende desde un 90 hasta un 99 % en peso y, de manera especial, desde un 95 hasta un 99,9 % en peso de una mezcla de monómeros, que está constituida por, al menos, un acrilato de alquilo con 2 hasta 20 átomos de carbono, de manera preferente por un acrilato de alquilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, que es elegido de manera especialmente preferente entre el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo y el acrilato de 2-metilexilo y comprende, al menos, otro monómero que es elegido entre el acrilato de metilo, los metacrilatos de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, de manera especial el metacrilato de metilo y el metacrilato de terc.-butilo, los monómeros vinilaromáticos, especialmente el estireno, el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo.

Con ocasión del empleo de los polimerizados, que pueden ser obtenidos de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, en pegamentos o bien en pegamentos sensibles a la presión, la proporción de los acrilatos de alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, referido a la cantidad total de la mezcla de monómeros M(1a) está comprendida entre un 50 y un 99 % en peso y, de manera especial, está comprendida entre un 70 y un 90 % en peso. Por lo tanto, la proporción de los otros monómeros está comprendida entre un 1 y un 50 % en peso y, de manera especial, está comprendida entre un 5 y un 30 % en peso.

Además de los monómeros M(1a), la mezcla de monómeros M(1) contiene, de forma natural, también desde un 0,1 hasta un 10 % en peso y, de manera preferente, desde un 0,5 hasta un 5 % en peso de los comonómeros, que han sido citados más arriba, de manera preferente de monómeros con un grupo ácido y/o de monómeros neutros, que presentan una solubilidad en agua mayor que 150 g/l.

La mezcla de monómeros M(2) está constituida, por regla general, por un 90 % en peso como mínimo y, de manera especial, por un 99 % en peso como mínimo y, de manera especialmente preferente por un 99,9 % en peso como mínimo de monómeros hidrófugos, etilénicamente insaturados, de manera especial está constituida por aquellos monómeros hidrófugos, cuyos homopolímeros presenten una temperatura de transición vítrea por encima de los 20°C, de manera preferente por encima de los 30°C y de manera especial por encima de los 50°C. A estos pertenecen, de manera especial, los metacrilatos de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono tales como el metacrilato de metilo, el acrilato de terc.-butilo, los monómeros vinilaromáticos tales como el estireno y similares. También son preferentes las mezclas que comprendan un 99 % en peso y, de manera especial, un 99,9 % en peso

de, al menos, dos monómeros monoetilénicamente insaturados, hidrófugos, diferentes entre sí, cuyos homopolimerizados presenten temperaturas de transición vítrea diferentes, teniendo por regla general la temperatura de transición vítrea teórica de la mezcla un valor de 0°C, de manera preferente de 5°C como mínimo y, de manera especial, de 10°C como mínimo. A estas mezclas pertenecen aquellas que están constituidas por un 10 hasta un 90 % en peso, de manera especial por un 20 hasta un 80 % en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrófugo, con una temperatura de transición vítrea correspondiente situada por debajo de 10°C, de manera especial situada por debajo de -5°C, por ejemplo un acrilato de alquilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, y por un 10 hasta un 90 % en peso, de manera especial por un 20 hasta un 80 % en peso de, al menos, un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrófugo, con una temperatura de transición vítrea correspondiente situada por encima de 20°C, de manera especial situada por encima de 30°C y, de una manera muy especial, situada por encima de 50°C, por ejemplo un metacrilato de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, el acrilato de terc.-butilo o un monómero vinilaromático.

La obtención del polimerizado en emulsión de la primera etapa de la polimerización se lleva a cabo de forma en sí conocida según el método de una polimerización en emulsión acuosa, por medio de radicales, de conformidad con un procedimiento de alimentación de los monómeros. Se entiende por un procedimiento de alimentación de los monómeros, que la cantidad principal, preferentemente al menos el 80 % en peso, de manera especial al menos el 90 % en peso y, de manera especialmente preferente, la cantidad total o prácticamente la cantidad total de los monómeros M(1) de la reacción de polimerización se aporta durante su desarrollo. En otras palabras, el aporte de los monómeros M(1) se lleva a cabo, por regla, general durante un período de tiempo prolongado, que está comprendido, por ejemplo, entre 0,5 horas y 10 horas o, que está comprendido, de manera preferente, entre 1 hora y 5 horas. Sin embargo, también son básicamente posibles tiempos de aporte más largos o más cortos. El aporte puede llevarse a cabo tanto a intervalos así como, también, de manera preferente, en forma continua, modificándose la velocidad del aporte en el transcurso del aporte, por ejemplo puede ser aumentada o puede ser disminuida (forma de trabajo denominada en gradiente). La composición de la mezcla de los monómeros M(1) puede mantenerse constante o puede modificarse durante su aporte, en lo que se refiere a los constituyentes monómeros así como a los otros aditivos, tales como los emulsionantes y, en caso dado, los reguladores. El aporte de los monómeros M(1) puede llevarse a cabo tanto en forma de un emulsión acuosa así como también en forma pura, siendo preferente la primera forma de proceder. Cuando se lleva a cabo el aporte de los monómeros M(1) en forma de una emulsión acuosa, ésta contendrá, por regla general, al menos una substancia tensoactiva, de manera preferente al menos un emulsionante, Copn objeto de llevar a cabo la estabilización de la emulsión de los monómeros. La concentración de los monómeros en esta emulsión se encuentra situada, por regla general, en el intervalo comprendido entre un 30 y un 90 % en peso y, de manera preferente, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 50 y un 80 % en peso.

El aporte del iniciador I(1), que lleva cabo la iniciación de la polimerización de los monómeros M(1) en la primera etapa de la polimerización, se lleva a cabo de manera en sí conocida, aportándose, de manera usual, la cantidad principal del iniciador, de manera especial al menos el 90 % de la cantidad total del iniciador I(1) paralelamente con respecto al aporte de los monómeros M(1) a la reacción de la polimerización. El principio y el final del aporte del iniciador no tienen que ser llevados a cabo obligatoriamente, de manera simultánea, con el inicio y con el final del aporte de los monómeros M(1). Con frecuencia se procede de tal manera, que se introduce en el recipiente de la polimerización una cantidad parcial de iniciador, por ejemplo entre un 1 y un 20 % en peso, de manera preferente entre un 2 y un 10 % en peso, antes de que se comience con el aporte de los monómeros M(1) y, solamente entonces, se inicia el aporte de los monómeros M(1). El aporte del iniciador se concluye en la primera etapa de la polimerización, por regla general, no antes de que concluya el aporte de los monómeros o se prosigue también más allá de ese punto, en la forma que ha sido descrita más arriba. La velocidad del aporte del iniciador puede modificarse o puede mantenerse constante en el transcurso de la primera etapa de la polimerización. En este caso, la velocidad del aporte del iniciador depende, de forma en sí conocida, del tipo y de la velocidad de aporte de los monómeros M(1) así como de las características técnicas del recipiente de la reacción. De manera usual, se lleva a cabo el aporte del iniciador en forma diluida, preferentemente en forma de una solución o de una suspensión acuosa, encontrándose situada la concentración del iniciador, de manera usual, en el intervalo comprendido entre 1 y 20 g/l y, de manera especial entre 1 y 15 g/l.

En tanto en cuanto la dispersión de polímeros, de conformidad con la invención, deba ser empleada como pegamento o bien en preparaciones de pegamento, se ha revelado que es ventajoso llevar a cabo la polimerización de la mezcla de monómeros M(1) y, en caso dado, de la mezcla de los monómeros M(2), en presencia de, al menos, un regulador del peso molecular. De manera preferente, no se lleva a cabo en la segunda etapa de la polimerización el aporte de un regulador. Las cantidades típicas del regulador se encuentran situadas en el intervalo comprendido entre un 0,01 y un 1 % en peso, de manera especial entre un 0,02 y un 0,3 % en peso, referido al 100 % en peso de los monómeros polimerizados en total. Las cantidades del regulador pueden ser iguales o puede ser diferente entre sí en todas las etapas de la polimerización. Los reguladores del peso molecular típicos son compuestos orgánicos del azufre, los hidrocarburos halogenados, los silanos, los alcoholes alílicos y los aldehídos. Los reguladores del peso molecular preferentes, de conformidad con la invención, son compuestos con, al menos, un grupo tiol tal como el ácido tioglicólico, el éster de etilo del ácido tioglicólico, el mercaptoetanol, el mercaptopropiltrimetoxisilano, así como los alquilmercaptanos lineales o ramificados tales como el terc.-butilmercaptano y el terc.-dodecilmercaptano.

De manera preferente, se lleva a cabo el aporte del regulador en el recipiente de la polimerización de manera continua durante la polimerización de la correspondiente mezcla de monómeros. De manera preferente, son aportados a la reacción de polimerización, de manera continua, tanto la cantidad principal de los monómeros, que deben ser polimerizados, así como también la cantidad principal del regulador del peso molecular. De manera preferente, se alimenta de forma continua a la reacción de polimerización el regulador del peso molecular en forma de solución independiente, preferentemente acuosa, o se aporta junto con los monómeros, por ejemplo en una emulsión acuosa de los monómeros.

Las sustancias tensioactivas, que son adecuadas para llevar a cabo la realización de la polimerización en emulsión, son los coloides protectores y los emulsionantes, que son empleados de manera usual para esta finalidad. Las sustancias tensioactivas son empleadas, de manera usual, en cantidades de hasta un 10 % en peso inclusive, de manera preferente en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 5 % en peso y, de manera especial, en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 4 % en peso, referido a los monómeros M(1), que deben ser polimerizados en la primera etapa.

Los coloides protectores adecuados son, por ejemplo, los copolímeros que contengan alcoholes polivinílicos, derivados del almidón y la de celulosa o vinilpirroliona. Una descripción detallada de otros coloides protectores, que son adecuados, se encuentra en la publicación Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, páginas 411-420. De la misma manera, pueden ser empleadas mezclas constituidas por emulsionantes y/o por coloides protectores. De manera preferente, a título de sustancias tensioactivas son empleados, de manera exclusiva, aquellos emulsionantes, cuyos pesos moleculares relativos se encuentren, de manera usual, por debajo de 2.000, en contra de lo que ocurre en el caso de los coloides protectores. De manera preferente, se empleará, al menos, un emulsionante aniónico, en caso dado en combinación con un emulsionante no iónico.

A los emulsionantes aniónicos pertenecen las sales alcalinas y de amonio de los sulfatos de alquilo (resto alquilo: 8 hasta 12 átomos de carbono), de ésteres de dialquilo del ácido sulfosuccínico (resto alquilo: 4 hasta 10 átomos de carbono), de los semiésteres del ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de EO: 2 hasta 50, resto alquilo: 12 hasta 18 átomos de carbono) y de alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 hasta 50, resto alquilo: 4 hasta 10 átomos de carbono), de los ácidos alquil sulfónicos (resto alquilo: 12 hasta 18 átomos de carbono) y de los ácidos alquilaurilsulfónicos (resto alquilo: 9 hasta 18 átomos de carbono). De igual modo, a las sustancias tensioactivas aniónicas pertenecen los derivados monoalquilados y dialquilados de las sales del ácido sulfonilfenoxibencenosulfónico, de manera especial de sus sales de sodio, de potasio o de calcio. Los grupos alquilo en estos compuestos presentan, por regla general, desde 6 hasta 18 y, de manera especial, presentan 6, 12 o 16 átomos de carbono. Con frecuencia, son empleadas mezclas industriales, que presentan una proporción comprendida entre un 50 y un 90 % en peso del producto monoalquilado. Estos compuestos son conocidos en general, por ejemplo por la publicación US-A-4,269,749, y pueden ser adquiridos en el comercio, por ejemplo como producto Dowfax ® 2A1 (marca comercial de la firma Dow Chemical Company).

Los emulsionantes no iónicos, adecuados, son los emulsionantes no iónicos aralifáticos o alifáticos, por ejemplo los monoalquilfenoles, los dialquilfenoles y los trialquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 hasta 50, resto alquilo: 4 hasta 9 átomos de carbono), los etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de EO: 3 hasta 50, resto alquilo: 8 hasta 36 átomos de carbono), así como los copolímeros bloque de óxido de polietileno / óxido polipropileno. Son preferentes los etoxilatos de alcanos de cadena larga (resto alquilo: 10 hasta 22 átomos de carbono, grado medio de etoxilación: 3 hasta 50) y, entre estos, son especialmente preferentes aquellos a base de los oxoalcoholes y de los alcoholes naturales con un resto alquilo lineal o ramificada con 12 hasta 18 átomos de carbono y con un grado de etoxilación comprendido entre 8 y 50.

Otros emulsionantes adecuados se encuentran en la publicación Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, Tomo XIV / 1, Makromolekulare Stoffe, Georg- Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192-208.

Con relación al empleo de las dispersiones de polímeros, que son preparadas de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, en pegamentos y en pinturas en dispersión, las sustancias tensioactivas, que son empleadas para llevar a cabo la obtención de las dispersiones de polímeros de conformidad con la invención, comprenden de manera preferente, al menos, un emulsionante aniónico. Se ha revelado que es ventajoso para la estabilidad de las dispersiones de polímeros, de conformidad con la invención, especialmente frente a las sollicitaciones mecánicas, tales como las fuerzas de cizallamiento, que los emulsionantes aniónicos, que son empleados de manera preferente para llevar a cabo la obtención de las dispersiones de conformidad con la invención, comprendan, al menos, una sal de un éster de dialquilo del ácido sulfosuccínico (resto alquilo lineal o ramificado con 4 hasta 10 átomos de carbono, y, de manera preferente, con 8 átomos de carbono), preferentemente una sal de metal alcalino y, de manera especial, la sal de sodio.

El medio, para llevar a cabo la polimerización, puede estar constituido tanto únicamente por agua así como, también, puede estar constituido por mezclas formadas por agua y por líquidos orgánicos miscibles con la misma, tales como el metanol, el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el n-butanol, terc.-butanol, el tetrahidrofurano, la formamida, la

dimetilformamida, siendo la proporción de estos líquidos, con relación al medio de la polimerización, de manera usual no mayor que un 10 % en peso, de manera particular no mayor que un 5 % en peso y, de manera especial, no mayor que un 1 % en peso. De manera preferente, se empleará solamente el agua como medio para la polimerización.

- 5 Con relación al empleo de los polimerizados, que pueden ser obtenidos de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, se ha revelado que es ventajoso que las partículas polímeras presenten un diámetro medio de partícula situado en el intervalo comprendido entre 50 y 1.000 nm (determinado por medio de ultracentrifugación o por medio de la espectroscopia de correlación de los fotones (difracción dinámica de la luz); con relación a la determinación del tamaño de las partículas véase la publicación del autor W. Mächtle, Angew. Makromolekulare Chemie 1984, tomo 185, 1025-1039, W. Mächtle ebenda, 1988, tomo 162, 35-42). En el caso de las preparaciones con elevados contenidos en materia sólida, por ejemplo > 50 % en peso, con relación al peso total de la preparación, es ventajoso, por motivos de viscosidad, que el diámetro de las partículas polimerasa, promedio en peso, de las partículas polimerasa en la disposición sea ≥ 100 nm. El diámetro medio de las partículas no sobrepasará, de manera preferente, un valor de 800 nm. Por otra parte, se ha revelado que es ventajoso el que los diámetros de las partículas, correspondientes a las partículas polímeras individuales, varíen dentro de amplios límites, de manera especial que la distribución de tamaño presente dos o varios máximos (dispersiones de polímeros con una distribución bimodal o polimodal de la distribución del tamaño de las partículas polímeras). El técnico en la materia conoce medidas para llevar a cabo el ajuste de la distribución del tamaño de las partículas polímeras (véase por ejemplo la publicación EP-A 614 922 y las publicaciones allí citadas).
- 10
- 15
- 20 Además de la forma de obtención en ausencia de siembra, la polimerización en emulsión de la primera etapa de la polimerización puede ser llevada cabo de conformidad con el procedimiento de látex de siembra o en presencia de látex de siembra preparado in situ, con objeto de llevar a cabo el ajuste de un tamaño definido de las partículas polímeras. Los procedimientos correspondientes son conocidos y pueden ser tomados del estado de la técnica (véanse las publicaciones EP-B 40 419, EP-A-614 922, EP-A-567 812 y la literatura allí citada así como la publicación 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, página 847).
- 25

En el caso de procedimiento con látex de siembra se lleva a cabo la primera etapa de la polimerización, de manera usual, en presencia de un 0,001 hasta un 3 % en peso y, de manera especial, desde un 0,01 hasta un 1 % en peso de un látex de siembra (contenido en materia sólida del látex de siembra, referido a la cantidad total de los monómeros), preferentemente con un látex de siembra dispuesto previamente (siembra de muestra). El látex presenta, por regla general, un tamaño de las partículas, promedio en peso, comprendido entre 10 y 200 nm y, de manera especial, comprendido entre 20 y 200 nm. Sus monómeros constituyentes son, por regla general, los monómeros M(2), por ejemplo el estireno, el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos, pudiendo contener el látex de siembra en cantidades subordinadas también monómeros M(1) y/o M(3) incorporados por polimerización, preferentemente en una proporción menor que un 10 % en peso, referido al peso total de las partículas de polimerizado en el látex de siembra.

30

35

Con objeto de llevar a cabo la eliminación de los monómeros residuales se lleva a cabo, de manera usual, después de la última etapa de la polimerización, una desodorización por vía física, por ejemplo por medio de la eliminación por destilación de los monómeros volátiles con vapor de agua, o por vía química. Con ocasión de la desodorización química se aporta una cantidad adicional de iniciador, por ejemplo de un iniciador de tipo redox, una vez concluida la polimerización en emulsión propiamente dicha, es decir una vez que se haya alcanzado una conversión de los monómeros M(2) o bien M(i) del 95 % como mínimo. De manera preferente, se lleva a cabo la desodorización como mínimo al cabo de 10 minutos y, de manera especial, como mínimo al cabo de 20 minutos desde que se concluya el aporte de M(2) o bien de M(i) de la última etapa de la polimerización. Los iniciadores adecuados de tipo redox para llevar a cabo la desodorización química comprenden como componente oxidante, por ejemplo, al menos un peróxido y/o un hidroperóxido orgánicos tales como el peróxido de terc.-butilo, el hidroperóxido de cumol, el hidroperóxido de pinano, el hidroperóxido de diisopropilfenilo, el peróxido de dibenzoilo, el peróxido de dilaurilo y el peróxido de diacetilo y como componentes de acción reductora, por ejemplo, los sulfitos de los metales alcalinos, el ácido ascórbico, el producto de adición de acetona con bisulfito y/o una sal de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfínico. En caso dado, puede llevarse a cabo una desodorización física simultáneamente con, o a continuación de, la desodorización química. De la misma manera, es posible llevar a cabo, en primer lugar, la desodorización física y, a continuación, la desodorización química.

40

45

50

El contenido en materia sólida de las dispersiones de polímeros, que se obtienen de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, supone, por regla general, al menos un 30 % en peso, de manera preferente supone, al menos un 40 % en peso y, de manera especial supone, al menos, un 50 % en peso. Este contenido puede suponer hasta un 75 % en peso inclusive y de manera especialmente preferente está situado en el intervalo comprendido entre un 50 y un 65 % en peso.

55

Las dispersiones de polímeros, que pueden ser obtenidas de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención son especialmente adecuadas como pegamentos así como a modo componentes para pegamentos, es

- decir como materias primas para pegamentos, para preparaciones de pegamentos, especialmente para preparaciones acuosas de pegamentos. De este modo, las dispersiones de polímeros de conformidad con la invención se caracterizan por una relación equilibrada entre la adherencia del pegamento sobre el substrato, que debe ser pegado, y una resistencia interna de la película adhesiva. Este perfil de propiedades hace que las dispersiones de polímeros, de conformidad con la invención, sean especialmente adecuadas como pegamentos sensibles a la presión o bien como materias primas para pegamentos, destinadas a los pegamentos sensibles a la presión. Por lo tanto, la presente invención se refiere, así mismo, al empleo de las dispersiones acuosas de polímeros, de conformidad con la invención, a título de pegamentos y de materias primas para pegamentos, de manera especial como pegamentos sensibles a la presión.
- Las dispersiones de polimerizados, de conformidad con la invención, pueden ser empleadas como tales o después de la formulación con productos auxiliares usuales. Los productos auxiliares usuales son, por ejemplo, los agentes reticulantes, los agentes espesantes, los agentes desespumantes, los agentes plastificantes, los pigmentos, los materiales de carga, los coloides protectores, los estabilizantes para la protección contra la luz y los agentes biocidas.
- Con ocasión del empleo como pegamento sensibles a la presión, pueden ser aportados a las dispersiones de polímeros, de conformidad con la invención, a título de productos auxiliares, también agentes taquificantes, es decir resinas favorecedoras de la pegajosidad. Los agentes taquificantes son conocidos, por ejemplo, por las publicaciones Adhesive Age July 1987, páginas 19-23, o Polym. mater. Sci. Eng. 61, 1989, página 588 hasta 592. Ejemplos de agentes taquificantes son las resinas de colofonio y sus derivados. Las resinas de colofonio pueden ser empleadas, por ejemplo, en su forma de sal o, de manera preferente, en su forma esterificada. Otros ejemplo de agentes taquificantes son las resinas hidrocarbonadas, por ejemplo las resinas de cumarona, las resinas de politerpeno, las resinas de indeno así como las resinas hidrocarbonadas a base de hidrocarburos insaturados tales como el butadieno, el penteno, el metilbuteno, el isopreno, el piperileno, el divinilmetano, el ciclopentano, el ciclopentadieno, el ciclohexeno, el ciclohexadieno, el estireno o el viniltolueno. De igual modo, los agentes taquificantes adecuados son los polímeros de bajo peso molecular de ésteres de alquilo del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico que, por regla general, presentan pesos moleculares promedio en peso por debajo de 30.000 y que están constituidos, al menos en un 60 % en peso, de manera especial al menos en un 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo. Los agentes taquificantes preferentes son las resinas de colofonio naturales o químicamente modificadas. Estas resinas están constituidas preponderantemente por el ácido abiótico o sus derivados.
- En tanto en cuanto sea deseado, los agentes taquificantes serán empleados en la preparación del pegamento en cantidades de hasta un 100 % en peso, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 5 y un 50 % en peso, referido al polímero escalonado de conformidad con la invención. Las dispersiones de conformidad con la invención se caracterizan porque pueden ser empleadas, incluso, sin agentes taquificantes.
- Las dispersiones de polimerizados, de conformidad con la invención, pueden ser sometidas también a un secado, de conformidad con los procedimientos conocidos del estado de la técnica, para proporcionar polvos polímeros.
- Las preparaciones de los pegamentos sensibles a la presión pueden ser aplicadas sobre los substratos de conformidad con los métodos usuales, por ejemplo por medio de rodillos, de rasquetas, por aplicación a brocha, etc. El agua, que está contenida en la preparación del pegamento, puede ser eliminada por medio de un secado a la temperatura ambiente o a una temperatura mayor situada, por ejemplo, en el intervalo comprendido entre 50 y 150°C. Como substratos son adecuados, además del papel y del cartón, así mismo las láminas polímeras, especialmente constituidas por polietileno, por el polipropileno orientado, por la poliamida, que puede estar estirada de forma biaxial o de forma monoaxial, por el terftalato de polietileno, por la poliamida, por el poliestireno, por el cloruro de polivinilo, por el poliacetato, por una lámina de celulosa transparente, por las láminas polímeras recubiertas (sometidas a un tratamiento con vapor) con metales (por ejemplo con aluminio) (abreviadamente: láminas metalizadas) y por láminas metálicas, por ejemplo de aluminio. Las citadas láminas también pueden estar impresas, por ejemplo, con tintas de impresión. Para la aplicación ulterior puede estar tapado el lado del substrato que está recubierto con el pegamento sensible a la presión, por ejemplo de etiquetas, con un papel desprendible, por ejemplo con un papel siliconizado.
- Los ejemplos siguientes pondrán de manifiesto la invención.

1. Obtención de las dispersiones polímeras (ejemplos 1 y 2, ejemplos comparativos V1 y V2)

Ejemplo 1.

- Se dispusieron inicialmente en un reactor para la polimerización, 150 g de agua desionizada y 1,7 g de un látex de siembra acuoso al 33 % en peso (tamaño medio de las partículas d_{50} 30 nm) bajo atmósfera de nitrógeno. Se calentó la carga inicial hasta 95°C y a continuación se aportaron a la carga inicial 4 g de solución del iniciador,

5 manteniéndose la temperatura. Al cabo de 5 minutos se aportaron, comenzándose de manera simultánea, durante un periodo de tiempo de 3 horas, la alimentación de los monómeros y la cantidad residual de la solución del iniciador con una velocidad de aportación constante. Una vez concluido el aporte de los monómeros y del iniciador se mantuvo la temperatura durante otros 15 minutos, a continuación se aportaron 28 g de estireno, en el transcurso de 15 minutos y se continuó agitando durante otros 30 minutos a 95°C. A continuación se aportaron al recipiente para la polimerización, comenzándose de manera simultánea, en el transcurso de 30 minutos, 16,8 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc.-butilo y 14,9 g de una solución al 12 % en peso del producto de adición de de acetona-bisulfito. A continuación se aportaron, de manera sucesiva, 19,6 g de lejía de hidróxido de sodio al 10 % en peso y 7,84 g de una solución al 50 % en peso de la sal de sodio del éster de dioctilo del ácido sulfosuccínico. A continuación se enfrió hasta la temperatura ambiente.

10 El contenido en materia sólida de la dispersión, obtenida de este modo, era de un 54,3 % en peso. El valor del pH era de 7,4. Una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión presentó una permeabilidad a la luz del 50 % (determinada de manera fotométrica en una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión contra agua con luz blanca).

Alimentación de monómeros: emulsión acuosa constituida por

- 15 207,9 g de agua desionizada,
 12,4 g de solución emulsionante 1,
 3,7 g de solución emulsionante 2,
 0,3 g de terc-dodecilmercaptano
 5,0 g de ácido acrílico,
- 20 289,0 g de acrilato de n-butilo,
 170,8 g de acrilato de 2-etilhexilo,
 67,2 g de metacrilato de metilo.

Solución de iniciador: 40 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio.

25 Solución emulsionante 1: solución acuosa al 45 % en peso de la sal de sodio de una mezcla del ácido mono-dodecil-difenileterdisulfónico y del ácido bisdodecil-difenileterdisulfónico (Dowfax 2A1 de la firma Dow Chemical)

Solución emulsionante 2: solución acuosa al 30 % en peso de la sal de sodio del semiéster del ácido sulfúrico de un alcohol con 12 átomos de carbono etoxilado (grado de etoxilación aproximadamente 30).

Ejemplo comparativo V1.

30 Se dispusieron inicialmente en un reactor para la polimerización, 150 g de agua desionizada y 1,7 g de látex de siembra acuoso al 33 % en peso (tamaño medio de las partículas d_{50} 30 nm) bajo atmósfera de nitrógeno. La carga inicial se calentó hasta 95°C y se aportaron entonces a la carga inicial 4 g de solución del iniciador, manteniéndose la temperatura. Al cabo de 5 minutos se aportaron, comenzándose de manera simultánea, durante un periodo de tiempo de 3 horas, la alimentación de monómeros y la cantidad residual de la solución del iniciador con una velocidad constante de aportación constante. Una vez concluido el aporte de los monómeros, se mantuvo la temperatura durante 30 minutos y, se aportaron a continuación, comenzándose de manera simultánea, el transcurso de 35 de 30 minutos, con mantenimiento de la temperatura, 16,8 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc.-butilo y 14,9 g de una solución acuosa al 12 % en peso del producto de adición de de acetona-bisulfito. Inmediatamente después se aportaron 19,6 g de una lejía de hidróxido de sodio al 10 % en peso y 7,8 g de una solución al 50 % en peso de la sal de sodio del éster de dioctilo del ácido sulfosuccínico y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

40 El contenido en materia sólida de la dispersión, obtenida de este modo, era de un 55,3 % en peso. El valor del pH era de 7,1. Una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión mostró una permeabilidad a la luz del 50 % (determinada de manera fotométrica en una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión contra agua con luz blanca).

Alimentación de los monómeros: emulsión acuosa constituida por

207,9 g de agua desionizada,

12,4 g de la solución emulsionante 1,

3,7 g de la solución emulsionante 2,

5 0,3 g de terc-dodecilmercaptano,

5,0 g de ácido acrílico,

289,0 g de acrilato de n-butilo,

170,8 g de acrilato de 2-etilhexilo,

67,2 g de metacrilato de metilo.

10 Solución de iniciador: 40 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio.

Ejemplo 2.

Se dispusieron inicialmente en un reactor para la polimerización, 270 g de agua desionizada y 1,8 g de un látex de siembra acuoso al 33 % en peso (como en el ejemplo 1) (tamaño medio de las partículas d_{50} 3 nm). Se calentó hasta 85°C y se aportaron, en el transcurso de 2 minutos, 9,4 g de la solución del iniciador. Al cabo de otros 2 minutos se aportaron en el recipiente para la polimerización, comenzándose de manera simultánea, durante un período de tiempo de 240 minutos la alimentación de monómeros y la cantidad residual de la solución del iniciador manteniéndose la temperatura de 85°C. Una vez concluido el aporte de los monómeros y del iniciador se mantuvo a 85°C durante 15 minutos, a continuación se aportó, a 85°C, una porción de 75 g de metacrilato de metilo, se siguió agitando durante otros 30 minutos a 85°C y se aportaron, inmediatamente después, en el transcurso de 60 minutos, 55 g de agua desionizada y 5 g de lejía de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Inmediatamente a continuación se aportaron al recipiente para la polimerización, comenzándose de manera simultánea, 22,5 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc.-butilo y 18,0 g de una solución al 10 % en peso de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico en el transcurso de 60 minutos a 85°C. A continuación se enfrió hasta la temperatura ambiente.

25 El contenido en materia sólida de la dispersión, obtenida de este modo, era del 60,5 % en peso. El valor del pH fue de 7,8. Una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión presentó una permeabilidad a la luz del 43 % (determinada de manera fotométrica en una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión contra agua con luz blanca).

Alimentación de los monómeros: emulsión acuosa constituida por

325 g de agua desionizada,

30 96,3 g de solución emulsionante 3,

75,0 g de solución emulsionante 4,

14,4 g de ácido acrílico,

180,5 g de metacrilato de metilo,

29,7 g de estireno,

35 1265,0 g de acrilato de 2-etilhexilo.

Solución de iniciador: 8,4 g de peroxodisulfato de sodio en 111,6 g de agua desionizada.

Solución emulsionante 3: solución acuosa al 31 % en peso de un emulsionante aniónico (Emulphor® de la firma BASF AG)

Solución emulsionante 4: solución acuosa al 20 % en peso de un emulsionante aniónico (Emulgator 825 BASF AG).

Ejemplo comparativo V2a.

5 Se dispusieron inicialmente en un reactor para la polimerización, 150 g de agua desionizada y 1,7 g de un látex de siembra acuoso al 33 % en peso (tamaño medio de las partículas d_{50} 30 nm) bajo atmósfera de nitrógeno. Se calentó la carga previa hasta 95°C y a continuación se aportaron a la carga previa 4 g de la solución del iniciador con mantenimiento de la temperatura. Al cabo de 5 minutos se aportaron, comenzándose de manera simultánea, durante un período de tiempo de 3 h, la alimentación de los monómeros y la cantidad residual de la solución del iniciador con una velocidad de aportación constante. Una vez concluido el aporte de los monómeros y del iniciador, se aportaron, en el transcurso de 60 minutos, a 85°C, 55 g de agua desionizada y 61,5 g de una lejía de hidróxido de sodio al 10 %

10 en peso. Inmediatamente a continuación, se aportaron, comenzándose de manera simultánea durante un período de tiempo de 60 minutos, a 85°C, 22,5 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc.-butilo y 18,0 g de una solución al 10 % en peso de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico. A continuación se enfrió hasta la temperatura ambiente.

15 El contenido en materia sólida de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida de este modo, era de un 61,5 % en peso. El valor del pH fue de 7,9. Una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión presentó una permeabilidad a la luz del 42 % (determinada de manera fotométrica en una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión contra agua con luz blanca). El tamaño medio de las partículas correspondiente a las partículas de polimerizado (determinado por medio de la espectroscopía de correlación con fotones) fue de 340 nm.

Alimentación de los monómeros: emulsión acuosa constituida por

20 325 g de agua desionizada,
96,3 g de solución emulsionante 3,
75,0 g de solución emulsionante 4,
14,4 g de ácido acrílico,
180,5 g de metacrilato de metilo,

25 29,7 g de estireno,
1265,0 g de acrilato de 2-etilhexilo.

Solución de iniciador: 8,4 g de peroxodisulfato de sodio en 111,6 g de agua desionizada.

Ejemplo comparativo V2b.

30 La realización de la polimerización se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo comparativo V2a, presentando la alimentación de los monómeros, sin embargo, la siguiente composición:

Emulsión acuosa constituida por

325 g de agua desionizada,
96,3 g de solución emulsionante 3,
75,0 g de solución emulsionante 4,

35 14,4 g de ácido acrílico,
255,5 g de metacrilato de metilo,
29,7 g de estireno,
1265,0 g de acrilato de 2-etilhexilo.

Ejemplo 3.

La realización de la polimerización se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 2, aportándose en la segunda etapa de la polimerización, en lugar de 75 g de metacrilato de metilo, una mezcla constituida por 37,5 g de metacrilato de metilo y por 37,5 g de acrilato de 2-etilhexilo.

- 5 El contenido en materia sólida de la dispersión, obtenida de este modo, era del 60,5 % en peso. El valor del pH fue de 7,8. Una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión presentó una permeabilidad a la luz del 46 % (determinada de forma fotométrica en una muestra al 0,01 % en peso de la dispersión contra agua con luz blanca).

II. Ensayo de aplicación industrial.**II.1 Métodos de ensayo:**

- 10 a) Obtención de las tiras de ensayo.

La dispersión a ser ensayada se investiga sin adición de taquificantes. La mezcla es aplicada con una rasqueta en capa delgada sobre un papel siliconizado y se seca a 90°C durante 3 minutos. La altura del intersticio de la rasqueta se elige en este caso de tal manera, que se produzca para el pegamento secado, una cantidad aplicada comprendida entre 18 y 22 g/m².

- 15 Sobre el pegamento secado se aplica una lámina de polipropileno usual en el comercio (lámina de OOP, espesor 30 µm, sometida a un tratamiento previo de tipo corona) y se laminó fuertemente con un rodillo de mano. La hoja laminada, fabricada de este modo, se corta en tiras con una anchura de 2,5 cm. Estas tiras se almacenan en clima normal durante 24 h, como mínimo, como paso previo a la realización del ensayo.

- b) Ensayo de la resistencia al despellejado (de conformidad con la norma FINAT FTM 1).

- 20 Tras el desprendimiento del papel siliconizado se pega una tira de ensayo con una anchura de 2,5 cm sobre una chapa de ensayo, constituida por Afera, así como sobre una pieza de ensayo constituida por polietileno. Condiciones ambientales: 23°C, humedad relativa del aire 50 %. Al cabo de 1 minuto, desde la realización del pegado, se desprende la tira con ayuda de una máquina de ensayo por tracción con un ángulo de 180° con una velocidad de 300 mm/minuto. Como resistencia al despellejado se indica, en N/2,5 cm, la fuerza que es necesaria en promedio para esta finalidad, como valor medio a partir de los resultados de tres probetas.

- 25 c) Ensayo de cohesión (resistencia al cizallamiento de acuerdo con la norma FINA FTM 7).

- 30 Una vez llevado a cabo el desprendimiento del papel siliconizado se pega la tira de ensayo sobre el borde de una chapa de ensayo, constituida por Afera de tal manera, que se genere una superficie de pegado de 6,25 cm². Al cabo de 10 minutos, desde la realización del pegado, se fija sobre el extremo sobresaliente de la lámina un peso de 1.000 g y se cuelga perpendicularmente la chapa de ensayo. Condiciones ambientales: 23°C, humedad relativa del aire 50 %. Como resistencia al cizallamiento se indica el tiempo, en horas, que es necesario para el fracaso del pegado bajo el efecto del peso, como valor medio a partir de los resultados de tres probetas.

Tabla

Ejemplo	Resistencia al despellejado 300 mm/min [N/2,5 cm]						Cohesión [h]	
	Afera		Polietileno				Afera	
	inmediatamente	BB	inmediatamente	BB	24 h	BB		BB
1	4,2	A	4,5	A	2,7	A	50	K
V1	4,2	A	4,1	F	2,8	F	11	K
2	7,1	A	5,1	A	7,7	A	105	F/R
V2a	6,0	A	4,9	F	7,3	F	55	F/K
V2b	6,1	A	5,0	F	6,2	F	110	F/K
3	6,9	A	5,2	A	8,5	A	92	K
BB: cuadro de rotura								
A: rotura adhesiva								
K: rotura de cohesión								
F: película exenta de pegamento sobre substrato								
R: residuos puntuales								

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros a través de una polimerización acuosa en emulsión, por medio de radicales, que comprende, al menos, dos etapas, de monómeros etilénicamente insaturados, cuyo procedimiento comprende:
- 5 1. una primera etapa de polimerización 1, en la que se lleva a cabo la polimerización de una primera composición de monómeros M(1), según un procedimiento de alimentación de los monómeros, por medio del aporte de un iniciador I(1), que lleva a cabo la iniciación de la polimerización por medio de radicales, obteniéndose una dispersión acuosa de un polimerizado P(1), y
 2. otra etapa de polimerización 2, en la que
 - 10 2a) se aporta a la disposición acuosa del polímero P(1) una composición de monómeros M(2), que presenta una composición de los monómeros diferente de la de la composición de los monómeros M(1), en forma diluida, y
 - 2b) se lleva a cabo la polimerización de la composición de los monómeros M(2) y
 3. en caso dado se repiten las etapas 2a y 2b para llevar a cabo la realización de otras etapas de polimerización i,
 - 15 constituyendo la cantidad total de los monómeros M(2) desde un 0,1 hasta un 20 % en peso de los monómeros M(1), que son polimerizados en la etapa 1 y el aporte de la mezcla de monómeros M(2) no se lleva a cabo antes de que concluya el aporte de la mezcla de monómeros M(1), caracterizado porque la polimerización en la etapa de polimerización 2 y, en caso dado, en las otras etapas de polimerización i, se lleva a cabo en presencia de cantidades residuales del iniciador I(1), que ha sido aportado en la primera etapa, o por medio del aporte de otro iniciador I(1) y la temperatura en el recipiente de la reacción tiene un valor de 70°C como mínimo desde el inicio de la etapa 1 hasta la conclusión de la etapa 2b en la última etapa de polimerización.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el intervalo de tiempo, que está comprendido entre el instante en que se concluye aporte de los monómeros M(1) o bien en el que se concluye el aporte del iniciador I(1), y el comienzo del aporte de los monómeros M(2), es de 5 minutos como mínimo.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el aporte del iniciador I(1) no se finaliza antes de que concluya el aporte de los monómeros M(1).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los monómeros M(1) contienen entre un 90 a 99,9 % en peso de una mezcla de monómeros que está constituida por
- al menos un acrilato de alquilo con 2 hasta 20 átomos de carbono y
 - 30 - al menos otro monómero, que es elegido entre al acrilato de metilo, los metacrilatos de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, los monómeros vinilaromáticos, el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los monómeros M(2) o bien M(i), que son empleados en la segunda etapa de la polimerización y, en caso dado, en las otras etapas de la polimerización, contienen menos de un 0,1 % en peso de monómeros con grupos ácidos, referidos a la cantidad empleada en cada caso de M(2) o bien de M(i).
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los monómeros M(2) o bien M(i), que son empleados en la segunda etapa de la polimerización y, en caso dado, en las otras etapas de la polimerización, no contienen o contienen menos de un 0,01 % en peso de monómeros polietilénicamente insaturados.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los monómeros M(2) o bien M(i), que son empleados en la segunda etapa de la polimerización y, en caso dado, en las otras etapas de la polimerización comprenden de manera exclusiva monómeros hidrófugos monoetilénicamente insaturados, con una solubilidad en agua menor que 30 g/l a 25 ° C (1 bar).
- 45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los monómeros M(1) contienen desde un 0,1 hasta un 5 % en pesos, referido a la cantidad de los monómeros M(1) de, al menos, un monómero con un grupo ácido.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad total de todos los monómeros M(2) y, en caso dado M(i), está comprendida entre un 1 y un 10 % en peso, referido a los monómeros M(1).
- 5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polimerizado P(1) de la primera etapa de la polimerización presenta una temperatura de transición vítrea T_g^1 y la mezcla de monómeros M(2) o bien M(i), polimerizada en la segunda etapa de la polimerización o bien en la etapa i de la polimerización, corresponde a un polimerizado P(2) o bien P(i) con una temperatura de transición vítrea teórica T_g^2 o bien T_g^i (calculada según FOX) que al menos es 10 K mayor que la T_g^1 .
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea $T_g^2 - T_g^1$, o bien $T_g^i - T_g^1$, es de 40 K como mínimo.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de los monómeros M(1), que es empleada en la primera etapa, corresponde a un polimerizado P(1) con una temperatura de transición vítrea teórica T_g^1 (calculada según Fox) no mayor que 0 ° C.
- 15 13. Dispersión acuosa de polímeros, que puede ser obtenida según un procedimiento de las reivindicaciones 1 hasta 12.
14. Polvo polímero, que puede ser obtenido por medio de la evaporación de los componentes volátiles de la dispersión acuosa de polímeros de la reivindicación 13.
- 20 15. Empleo de dispersiones acuosas de polímeros, que pueden ser obtenidas de conformidad con un procedimiento según la reivindicación 12, o de un polvo polímero, obtenido por medio de la evaporación de los componentes volátiles a partir de la dispersión de polímeros, para la fabricación de pegamentos sensibles a la presión.