

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 391**

51 Int. Cl.:
C08F 2/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09000243 .7**

96 Fecha de presentación: **09.01.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2088162**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DISPERSIONES POLIMERAS,
DISPERSIONES OBTENIDAS CON EL MISMO Y SU USO.**

30 Prioridad:
09.02.2008 DE 102008008421

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2011

73 Titular/es:
**CELANESE EMULSIONS GMBH
FRANKFURTER STRASSE 111
61476 KRONBERG/TS., DE**

72 Inventor/es:
**Müller, Harmin, Dr;
Petri, Harald y
Drechsel, Thomas**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 369 391 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

Procedimiento para la preparación de dispersiones polímeras, dispersiones obtenidas con el mismo y su uso

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación muy rápida de dispersiones polímeras y a las dispersiones preparadas con el mismo. Estas nuevas dispersiones a base de monómeros etilénicamente insaturados seleccionados se adecuan extraordinariamente para la formulación de pegamentos y pinturas sobre una base de agua, así como para otras aplicaciones, por ejemplo para la formulación de enlucidos, el empleo en los denominados materiales no tejidos o el empleo de aglutinantes para los más diversos sustratos.

10 Los pegamentos de dispersión y las pinturas a base de dispersiones son conocidos y se preparan comercialmente en grandes cantidades. En la mayoría de los casos, sistemas de este tipo se preparan mediante polimerización en emulsión. Sin embargo, un problema particular es la evacuación de calor durante la polimerización exotérmica, a pesar de que esta mezcla de heterofases contiene habitualmente entre aproximadamente 30 y 60% de agua. La evacuación de calor es, a menudo, el factor limitante para llevar a cabo con mayor rapidez la polimerización.

15 Los procedimientos de polimerización deben garantizar elevados rendimientos de espacio - tiempo y, al mismo tiempo, una seguridad lo más elevada posible en la realización de la reacción. Además, en este caso deben resultar productos de reacción que se puedan reproducir a ser posible bien y que presenten un peso molecular medio deseado así como una distribución deseada del peso molecular. En el caso de la polimerización en emulsión en los radicales, el proceso se puede controlar a través de una pluralidad de parámetros del procedimiento. Ejemplos de ellos son la temperatura de polimerización, la velocidad de dosificación de los reaccionantes, la evacuación del calor de la reacción, el tipo y la cantidad de los componentes del sistema de reacción o la estructura del reactor de polimerización. Correspondientemente numerosas son las propuestas en la bibliografía para llevar a cabo estas reacciones de polimerización.

En el estado conocido de la técnica se describen varios procedimientos para evacuar de manera eficaz el calor resultante en la polimerización en los radicales.

30 En Dechema Monographs, tomo 137, págs. 653-9 (2001), P. H. H. Araújo et al. describen la influencia de los parámetros del procedimiento sobre la optimización de las reacciones de polimerización de emulsiones de acetato de vinilo. El artículo se refiere a la optimización de reacciones en tanda de este sistema de monómeros. Como variables del proceso se mencionan los perfiles de temperaturas así como las velocidades de adición de monómeros e iniciadores, y se remite a la influencia de la capacidad de evacuación de calor del reactor. Como resultado de la optimización, se pueden conseguir tiempos de ciclo claramente acortados.

35 El documento JP-A-07/082.304 describe la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en un reactor equipado con refrigerador de reflujo. Con el fin de acortar la duración de la polimerización, a la mezcla de reacción se añade, antes de alcanzar el 60% de la conversión total, un iniciador muy activo y soluble en aceite.

40 A partir del documento WO 2005/016.977 A1 se conoce un procedimiento para la preparación de dispersiones polímeras acuosas mediante polimerización en emulsión iniciada en los radicales. Este procedimiento comprende la polimerización en una etapa de al menos un compuesto etilénicamente insaturado en presencia de al menos un agente dispersante, así como al menos un iniciador en los radicales soluble en agua y un iniciador en los radicales soluble en aceite. El procedimiento comienza a una temperatura de reacción inicial que aumenta en el transcurso del procedimiento hasta una temperatura de reacción final. El procedimiento de una etapa descrito permite la preparación de dispersiones polímeras acuosas pobres en monómeros residuales, sin el empleo de agentes reductores adicionales.

50 En el documento EP 1 491 558 A1 se describe un procedimiento para el control de la constitución de un copolímero, el cual se deriva de al menos un comonómero que reacciona más lentamente y de un comonómero que reacciona más rápidamente. El procedimiento comprende la realización de ensayos para la determinación de las velocidades de reacción de los dos monómeros y la realización de la copolimerización propiamente dicha, controlándose la adición de los monómeros que reaccionan más rápidamente teniendo en cuenta los datos obtenidos mediante la polimerización de ensayo.

55 El documento EP 0 486 262 A1 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones de copolímeros mediante la adición controlada de los reaccionantes. El control de la reacción tiene lugar mediante adaptación de la velocidad de adición de los reaccionantes y/o de la temperatura de polimerización, teniendo lugar la regulación mediante la observación del calor de reacción liberado y su comparación con el balance energético conocido del sistema de reacción.

5 El documento WO 2004/096.871 A1 describe la mejora de un procedimiento para la polimerización en emulsión mediante el empleo de un sistema de dos iniciadores. El iniciador menos estable se aporta dosificadamente después del comienzo de la polimerización a una velocidad tal que el sistema debe ser hecho funcionar al comienzo de la reacción con una capacidad de refrigeración máxima. El procedimiento permite elevados rendimientos de espacio – tiempo, sin que la reacción quede fuera de control.

10 A partir del documento WO 2004/113.392 A1 se conoce otro procedimiento para la polimerización en los radicales, en el que pasa a emplearse un peróxido que, a la temperatura de polimerización, presenta un tiempo de semivida de hasta una hora. El iniciador se aporta dosificadamente con una velocidad tal que el sistema debe ser hecho funcionar con una capacidad de refrigeración máxima, y la temperatura de reacción alcanzada se vigila y se mantiene en un valor predeterminado mediante la velocidad de adición del iniciador. El procedimiento permite la preparación de polímeros con valores K muy bien reproducibles. El procedimiento se describe para la polimerización de cloruro de vinilo y, eventualmente, otros comonomeros.

15 El documento WO 2005/000.916 A1 describe un procedimiento para la polimerización en emulsión acuosa, en el que se emplea una combinación de peróxido orgánico y un estabilizador para el mismo. Al menos una parte del peróxido orgánico se agrega a la mezcla de reacción al alcanzar la temperatura de polimerización. El procedimiento permite la preparación de polímeros con un peso molecular más unitario.

20 En el documento DE 10 2005 054 904 A1 se describe un procedimiento para la preparación de látices estabilizados con poli(alcohol vinílico). El procedimiento se realiza como polimerización en emulsión y se caracteriza porque al menos el 60% de la conversión total discurre a temperaturas entre 100 y 140°C. Según la descripción, la cantidad del poli(alcohol vinílico) presente en la polimerización asciende a 1 a 20% en peso, referido al peso total de monómeros. En comparación con procedimientos convencionales de la polimerización en emulsión, que discurren típicamente a 25 temperaturas de aproximadamente 70°C, se utilizan en este caso temperaturas de reacción elevadas. En este procedimiento es por lo tanto forzosamente necesario polimerizar en presencia de mayores cantidades de poli(alcohol vinílico). No obstante, bajo estas condiciones de la polimerización se observa a menudo una constitución de viscosidades incrementadas que puede ser perturbadora en el posterior tratamiento o aplicación.

30 Las desventajas en los procedimientos arriba descritos con elevadas temperaturas de reacción son el empeoramiento de las propiedades del producto tales como la reducción del peso molecular en el caso de polímeros y el empeoramiento de otras propiedades técnicas de aplicación tales como, por ejemplo, en el caso de pinturas la resistencia a la abrasión o, en el caso de pegamentos, la estabilidad térmica.

35 El problema principal es en este caso siempre que, por una parte, las medidas para la evacuación de calor deben ser comercialmente convenientes y, por otra parte, deben conservarse en lo posible las propiedades en comparación con productos que han sido preparados a temperaturas más bajas.

40 Partiendo de este estado conocido de la técnica, la misión de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento de polimerización en emulsión que posibilite, en un tiempo cortísimo y aprovechando el calor de la reacción resultante, preparar dispersiones de polímeros de ésteres vinílicos que, al mismo tiempo, posean extraordinarias propiedades del producto, por ejemplo presenten una viscosidad comparativamente baja.

45 Mediante el empleo del procedimiento de acuerdo con la invención se puede reducir, por ejemplo, en más de un 50% los tiempos de reacción, sin que se empeoren las propiedades técnicas de aplicación de los productos que resultan de ello.

50 La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados y polimerizables en los radicales, seleccionados del grupo de los monoésteres o diésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos etilénicamente insaturados con alcanoles, de los ésteres vinílicos y/o de los compuestos vinilaromáticos y, eventualmente, otros monómeros copolimerizables con ellos, en el que al menos el 60% de la conversión total de la polimerización discurre a una temperatura de 100°C a 160°C, caracterizado porque la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de emulsionantes y una cantidad de 0 a 1% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros empleados, de un coloide protector.

55 Sorprendentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, al igual que en el procedimiento conocido por el documento DE 10 2005 054 904 A1, se obtienen polímeros que poseen pesos moleculares idénticos o sólo ligeramente inferiores, pero a pesar de ello conducen a propiedades técnicas de aplicación muy valiosas. No se requiere, como en el caso de otros procedimientos de la polimerización en emulsión a temperaturas elevadas, por 60 ejemplo como en el caso del procedimiento conocido por el documento DE 103 35 958 A1, una realización y un tipo de iniciador particular, sino que puede trabajarse de manera conocida.

En particular, pueden utilizarse los iniciadores solubles en agua habituales, dado que los iniciadores solubles en aceite en la polimerización en emulsión son habitualmente menos eficaces en virtud del mal transporte a través de la fase acuosa y, en parte, conducen también a una polimerización en suspensión, resultando partículas grandes, lo cual no se desea para algunas aplicaciones. La gran ventaja se manifiesta, por lo tanto, en que el procedimiento de acuerdo con la invención hace posible una preparación esencialmente más rentable de los productos deseados, sin mermas en cuanto a su calidad y capacidad de rendimiento, y el procedimiento de acuerdo con la invención es también posible a escala comercial.

La preparación de los homopolímeros y copolímeros tiene lugar según el procedimiento de polimerización en emulsión, pero en el que la temperatura de polimerización de partida no es, por lo general, necesariamente menor que 100°C. Al menos el 60% de la conversión total de la polimerización, preferiblemente al menos el 70%, de manera particularmente preferida al menos el 80% discurre a temperaturas de 100°C a 160°C, preferiblemente a 100 hasta 140 y, de manera muy particularmente preferida, a 100 hasta 120°C.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas más elevadas que en el caso de procedimientos habituales de la polimerización en emulsión. Por motivos de la complejidad del sistema de aparatos, una temperatura superior a 160°C no parece conveniente, a pesar de que pudiera trabajarse también a temperaturas elevadas.

Por el contrario, a temperaturas por debajo de 100°C se prolonga considerablemente el tiempo de funcionamiento para la etapa de polimerización, de modo que este intervalo de temperaturas es menos adecuado por motivos de rentabilidad de funcionamiento. Además, en el caso de estas temperaturas resultan de nuevo pesos moleculares claramente más bajos y se manifiestan menos reacciones de injerto, lo cual conduce a propiedades técnicas de aplicación peores.

La capacidad de refrigeración K necesaria se puede determinar mediante las ecuaciones (1) y (2) descritas en el documento DE 10 2005 054 904 A1, es decir, a partir de

$$K = \Delta T \cdot \dot{U} \cdot W \quad (1) \text{ y a partir de}$$

$$\Delta T = T_r - T_k \quad (2), \text{ en donde}$$

\dot{U} significa el coeficiente de transferencia de calor,
 W significa una constante que contiene, entre otros, las capacidades térmicas,
 T_k significa la temperatura del agua de refrigeración, y
 T_r significa la temperatura del reactor.

Por lo demás, el procedimiento de acuerdo con la invención corresponde esencialmente al procedimiento conocido del documento DE 10 2005 054 904 A1, con la modificación esencial de que se puede trabajar con sistemas de polimerización estabilizados en emulsionantes o con sistemas mixtos que contienen emulsionantes y pequeñas cantidades de coloide protector tal como poli(alcohol vinílico), y porque también se puede trabajar eventualmente a temperaturas superiores que las indicadas en este documento. Esto significa que el injerto de poli(alcohol vinílico) no juega ningún papel o juega sólo un papel secundario.

En formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención, la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de una cantidad de 0,05 a 1% en peso, referido a la cantidad total del monómero empleado, de coloide protector o, alternativamente, en ausencia de coloide protector.

En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, al menos el 60%, en particular al menos el 70% de la conversión total de la polimerización discurre a una temperatura de 100°C a 140°C, preferiblemente de 100 a 120°C.

La polimerización en emulsión en los radicales puede llevarse a cabo de manera en sí conocida en procedimientos discontinuos, en procedimientos de alimentación, en procedimientos discontinuos/de alimentación combinados o en un procedimiento continuo tal como, por ejemplo, un reactor de bucle o en cascada con varios reactores conectados uno tras otro.

Preferiblemente, en este caso se trabaja en el procedimiento discontinuo/de alimentación combinado o, de manera particularmente preferida, en el procedimiento de alimentación, disponiéndose para el comienzo de la polimerización habitualmente una parte de los monómeros empleados, por ejemplo 1 a 50% en peso, preferiblemente 5 - 30% en peso. La dosificación de los monómeros puede tener lugar conjuntamente o en alimentaciones separadas. Además, puede ser ventajoso llevar a cabo, al comienzo de la polimerización, una polimerización de siembra en determinadas formas de realización para el ajuste de tamaños y distribuciones de partículas específicos, o disponer una siembra

producida por separado.

El emulsionante utilizado conjuntamente para la estabilización y/o el coloide protector eventualmente empleado puede disponerse por completo al comienzo de la polimerización o disponerse en parte y, ser dosificado en parte o ser aportado dosificadamente por completo durante la realización de la polimerización. Preferiblemente, se dispone previamente todo el emulsionante o una gran parte del emulsionante.

El procedimiento de acuerdo con la invención se distingue, en comparación con procedimientos habituales de la polimerización en emulsión, por tiempos de polimerización claramente reducidos. Una polimerización en emulsión se subdivide en una fase de calentamiento y de inicio, en una fase de polimerización, en una fase de polimerización posterior y en una fase de refrigeración, en la que eventualmente se lleva a cabo adicionalmente un tratamiento redox. La duración de la fase de calentamiento y de inicio así como de la fase de refrigeración depende de los reactores utilizados en cada caso particular, por ejemplo del tipo, naturaleza y tamaño del reactor. Por fase de polimerización se entiende en el marco de esta memoria descriptiva aquella fase que se inicia con el comienzo de la conversión de los monómeros, reconocible al establecerse la tonalidad térmica de la polimerización y que finaliza al alcanzar el 95% de la conversión de los monómeros. En la fase de polimerización posterior (ésta dura habitualmente entre 30 y 60 minutos) se hace reaccionar la parte predominante del 5% restante de los monómeros; ésta puede tener lugar a la misma temperatura o a una temperatura superior que la temperatura de la fase de polimerización. Durante o después de la fase de refrigeración se agrega habitualmente, además, una separación de los monómeros residuales. Esta fase puede tener lugar en el mismo reactor o en otro reactor. La gran ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a procedimientos de polimerización habituales se ha de ver en un acortamiento drástico de la fase de polimerización. Típicamente, la duración de la fase de polimerización asciende a menos de 2 horas, en particular a menos de 1,5 horas y, de manera muy particularmente preferida, a menos de 1 hora.

En el procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención, los monómeros pueden disponerse, en parte, antes de la polimerización y aportarse dosificadamente el resto en el transcurso de la polimerización. Alternativamente, también puede aportarse dosificadamente la cantidad total de monómeros en el transcurso de la polimerización.

En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se dispone hasta 50% en peso, preferiblemente de 5 a 30% en peso de la cantidad total de monómeros antes del comienzo de la polimerización en emulsión, y el resto de los monómeros se dosifica a la mezcla de reacción durante la fase de polimerización. La carga previa puede contener, eventualmente junto al monómero, además un látex de siembra.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los monómeros arriba definidos pueden emplearse individualmente o en forma de combinaciones arbitrarias de los monómeros arriba definidos, en la medida en que éstos sean copolimerizables entre sí. Junto a homopolímeros pueden crearse copolímeros. Estos últimos pueden presentar una morfología de las partículas homogénea o una heterogénea, al abrir la válvula de etileno sólo después de una determinada conversión, p. ej. de 10-60% y, por consiguiente, resulta una etapa de presión que conduce a una morfología heterogénea de las partículas. Sin embargo, también pueden aprovecharse otros perfiles de los monómeros, conocidos por el experto en la materia, con el fin de generar morfologías heterogéneas de las partículas.

Pueden emplearse mezclas de monómeros o, preferiblemente, pueden utilizarse diferentes monómeros o mezclas de monómeros en alimentaciones separadas. En una forma de realización preferida, se generan copolímeros con una morfología heterogénea al polimerizar un primer monómero o una primera mezcla de monómeros para formar un primer polímero, y después se polimeriza un segundo monómero o una segunda mezcla de monómeros sobre el primer polímero.

De preferencia, se combinan entre sí monómeros "duros" y "blandos". Por monómeros duros se han de entender en el marco de esta memoria descriptiva, monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (DSC – siglas inglesas de calorimetría diferencial de barrido) de más de 25°C. Por monómeros blandos se han de entender, en el marco de esta memoria descriptiva, monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (DSC) menor que o igual a 25°C. De manera particularmente preferida, se polimerizan primeros monómeros que se componen de monómeros duros o contienen una proporción de más del 50% en peso, referida a la proporción total de los primeros monómeros, de monómeros duros, seguido de una polimerización de segundos monómeros sobre el polímero resultante que se componen de monómeros blandos o que contienen una proporción de más del 50% en peso, referida a la proporción total del segundo monómero, de monómeros blandos.

La polimerización en emulsión de acuerdo con la invención se lleva a cabo, de preferencia, al menos en parte bajo

presión. Presiones de trabajo habituales oscilan en el intervalo de 0,1 a 120 bar de sobrepresión, en particular en el intervalo de 1 a 80 bar de sobrepresión y, de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 10 a 80 bar de sobrepresión.

- 5 En particular, al trabajar con monómeros gaseosos tales como etileno, éstos se añaden bajo presión.

Si en el procedimiento de acuerdo con la invención se trabaja con una etapa de presión, entonces, en una variante, la dosificación de los monómeros gaseosos se inicia sólo después de que el 10 – 50% en peso de los monómeros líquidos se hayan transferido a la mezcla de reacción, de modo que resulten morfologías heterogéneas de las partículas.

Si en el procedimiento de acuerdo con la invención se trabaja con una etapa de presión, entonces, en otra variante, la dosificación de los monómeros gaseosos se inicia ya al comienzo de la polimerización en emulsión, de modo que la reacción tiene lugar junto con los monómeros líquidos, resultando morfologías homogéneas de las partículas.

Si en el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza un látex de siembra, entonces éste se emplea antes del comienzo de la polimerización en emulsión y en una cantidad que constituye preferiblemente el 1 – 20% en peso, en particular el 1 – 10% en peso de la dispersión resultante.

20 Los polímeros en emulsión generados mediante el procedimiento de acuerdo con la invención están constituidos esencialmente a base de uno o varios compuestos etilénicamente insaturados; en este caso se trata, preferiblemente, de polímeros derivados de ésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos etilénicamente insaturados y/o de ésteres vinílicos y/o de compuestos alquenal-aromáticos.

25 Como base para las clases de polímeros mencionadas entran en consideración, en principio, los siguientes grupos de monómeros principales:

Un grupo lo forman ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que presentan uno a dieciocho átomos de carbono, por ejemplo formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, pivalato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, decanoato de vinilo, acetato de isopropenilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos con 5 a 15 átomos de carbono en el radical ácido, saturados, ramificados, en particular ésteres vinílicos de los ácidos Versatic™, ésteres vinílicos de ácidos grasos de cadena larga, saturados o insaturados tales como, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, así como ésteres vinílicos del ácido benzoico y derivados sustituidos del ácido benzoico tales como benzoato de vinil-p-terc-butilo. Entre estos se prefiere, sin embargo, de manera particular acetato de vinilo como monómero principal.

Otro grupo de monómeros principales que pueden emplearse junto con los ésteres vinílicos y/o ésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos etilénicamente insaturados y/o compuestos alquenal-aromáticos, lo forman hidrocarburos alifáticos, monoolefina o diolefinicamente insaturados, eventualmente sustituidos con halógenos tales como eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, dienos C₄-C₈ conjugados tales como 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo o flururo de vinilideno.

Otro grupo de monómeros principales lo forman ésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente ésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados, preferiblemente con alcoholes C₁-C₁₈ y, en particular, con alcoholes C₁-C₈ o con cicloalcoholes C₅-C₈. En el caso de los ésteres de los ácidos dicarboxílicos puede tratarse de semiésteres o, preferiblemente, de diésteres. Alcoholes C₁-C₈ adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-hexanol y 2-etilhexanol. Cicloalcoholes adecuados son, por ejemplo, ciclopentanol o ciclohexanol. Ejemplos son ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotonico, del ácido maleico, del ácido itacónico, del ácido citracónico o del ácido fumárico tales como ésteres metílicos del ácido (met)acrílico, ésteres etílicos del ácido (met)acrílico, ésteres isopropílicos del ácido (met)acrílico, ésteres n-butílicos del ácido (met)acrílico, ésteres isobutílicos del ácido (met)acrílico, ésteres 1-hexílicos del ácido (met)acrílico, ésteres terc-butílicos del ácido (met)acrílico, ésteres 2-etilhexílicos del ácido (met)acrílico, maleinato o fumarato de di-n-metilo, maleinato o fumarato de di-n-etilo, maleinato o fumarato de di-n-propilo, maleinato o fumarato de di-n-butilo, maleinato o fumarato de diisobutilo, maleinato o fumarato de di-n-pentilo, maleinato o fumarato de di-n-hexilo, maleinato o fumarato de dicitlohexilo, maleinato o fumarato de di-n-heptilo, maleinato o fumarato de di-n-octilo, maleinato o fumarato de di-(2-etilhexilo), maleinato o fumarato de di-n-nonilo, maleinato o fumarato de di-n-decilo, maleinato o fumarato de di-n-undecilo, maleinato o fumarato de dilaurilo, maleinato o fumarato de dimiristilo, maleinato o fumarato de dipalmitoilo, maleinato o fumarato de diestearilo y maleinato o fumarato de difenilo.

Otro grupo de monómeros principales lo forman los compuestos alquenal-aromáticos. En este caso, se trata de compuestos monoalquenal-aromáticos. Ejemplos de ellos son estireno, viniltolueno, vinililenoα, -metilestireno o α-

cloroestireno.

Los monómeros mencionados forman, por norma general, los monómeros principales que, en relación con la cantidad total de los monómeros a polimerizar según el procedimiento de la polimerización acuosa en los radicales reúnen normalmente una proporción de más de 50% en peso, preferiblemente de más de 75%.

Monómeros principales preferidos están constituidos a base de las siguientes clases de polímeros:

Homopolímeros o copolímeros de uno o varios ésteres vinílicos, en particular de acetato de vinilo; copolímeros de ésteres vinílicos con ésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados, con alcoholes C₁-C₈, en particular ésteres del ácido (met)acrílico y ácido maleico o fumárico; copolímeros de los ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo, con eteno; terpolímeros a base de ésteres vinílicos, eteno y ésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados, con alcoholes C₁-C₈, en particular ésteres del ácido (met)acrílico y ácido maleico o fumárico; homopolímeros o copolímeros de ésteres del ácido (met)acrílico; copolímeros del estireno con butadieno y/o ésteres de los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados, con alcoholes C₁-C₈, en particular ésteres del ácido (met)acrílico.

De manera particularmente preferida, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se preparan poli(ésteres vinílicos); en este caso se trata de homopolímeros o copolímeros que se derivan de ésteres vinílicos como monómeros principales. Muy particularmente preferidos de ellos son los copolímeros de ésteres vinílicos – etileno que pueden presentar eventualmente, además, otras unidades estructurales derivadas de monómeros copolimerizables con ellos.

Los monómeros empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención se han de elegir de modo que resulte un polímero o copolímero con las propiedades requeridas para la aplicación final deseada. Esto puede tener lugar, de manera en sí conocida, mediante el ajuste de la temperatura de transición vítrea de los polímeros resultantes y de los correspondientes parámetros de la copolimerización.

Naturalmente, pueden utilizarse conjuntamente en la polimerización otros comonómeros que modifican las propiedades de un modo preestablecido. Monómeros auxiliares de este tipo se incorporan por polimerización, en el caso normal, únicamente como monómeros modificantes, en cantidades, referidas a la cantidad total de los monómeros a polimerizar, de menos de 50% en peso, por norma general de menos de 20, preferiblemente de menos de 10% en peso.

Estos monómeros sirven para la estabilización ulterior de las dispersiones, mediante reticulación durante la polimerización o durante la formación de película pueden mejorar la cohesión de la película u otras propiedades y/o mediante una funcionalidad adecuada pueden reaccionar bajo reticulación con otro componente contenido en la dispersión.

Monómeros que pueden servir para la estabilización ulterior son, por norma general, monómeros que presentan una función ácido y/o sus sales. A este grupo pertenecen, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos con 3 a 10 átomos de C α,β-monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados o dihidrogeno-fosfatos y sus sales solubles en agua, p. ej. sus sales de sodio. Monómeros preferidos de este grupo son ácido vinilsulfónico y sus sales de metales alcalinos, ácido acrilamidopropanosulfónico y sus sales de metales alcalinos, ácidos carboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ etilénicamente insaturados, p. ej. ácido itacónico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido acrilamidoglicólico y, en particular, ácido acrílico y ácido metacrílico.

Ejemplos de monómeros auxiliares reticulantes son monómeros que presentan dos o más radicales vinilo, monómeros que presentan dos o más radicales vinilideno así como monómeros que presentan dos o más radicales alqueno. En este caso, son particularmente ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados, entre los que se prefieren el ácido acrílico y metacrílico, los diésteres de ácidos carboxílicos divalentes con alcoholes etilénicamente insaturados, demás hidrocarburos con dos grupos etilénicamente insaturados o las diamidas de aminas divalentes con ácidos monocarboxílicos, β-monoetilénicamente insaturados.

Ejemplos de monómeros de este tipo que presentan dos dobles enlaces no conjugados y etilénicamente insaturados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos o metacrilatos de 1,4-butilenglicol y diacrilatos o metacrilatos de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de pentaeritrol, así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, crotonato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de

alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, metileno-bisacrilamida, acrilato de ciclopentadieno, adipato de divinilo o metileno-bisacrilamida.

5 Sin embargo, también pueden emplearse otros monómeros con más de dos dobles enlaces, por ejemplo tetraalilo, triacrilato de trimetilolpropano o cianurato de trialilo.

10 Otro grupo de monómeros auxiliares es adecuado para reaccionar ya sea por autorreticulación o bajo reticulación con un participante en la reacción monómero adecuado contenido en la dispersión, por ejemplo un polialdehído, bajo condiciones seleccionadas.

15 A este grupo pertenecen monómeros con grupos N-funcionales, entre ellos en particular, (met)-acrilamida, carbamato de alilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N-metilol(met)acrilamida, carbamato de N-metilolalilo así como los ésteres, alquil-éteres de N-metilol o bases de Mannich de la N-metilol(met)acrilamida o carbamato de N-metilolalilo, ácido acrilamidoglicólico, éster metílico del ácido acrilamidometoxiacético, N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi-etil)-acrilamida, N-dimetilaminopropil(met)-acrilamida, N-metil- (met)acrilamida, N-butyl(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)-acrilamida, N-dodecil(met)- acrilamida, N-bencil(met)acrilamida, p-hidroxifenil(met)acrilamida, N-(3-hidroxi-2,2-dimetilpropil)metacrilamida, (met)acrilato de etilimida-azolidona, N-(met)- acriloloxietilimidazolidin-1-ona, N-(2-metacrilamidoetil)imidazolin-2-ona, N-[3-aliloxi-2-hidroxi-propil]aminoetilimidazolidin-2-ona, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona o N-viniletilenurea.

20 Otro grupo de monómeros auxiliares lo forman monómeros hidroxifuncionales tales como los ésteres hidroxialquílicos C₁-C₉ del ácido metacrílico y del ácido acrílico tales como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo, así como sus aductos con óxido de etileno u óxido de propileno.

25 Otro grupo de monómeros auxiliares lo forman aquellos que son reticulables a través de grupos carbonilo o son autorreticulantes. Ejemplos son diacetonaacrilamida, acetoacetato de alilo, acetoacetato de vinilo así como acrilato o metacrilato de acetoacetoxietilo.

30 Otro grupo de monómeros auxiliares se compone de monómeros etilénicamente insaturados con contenido en grupos silano, p. ej. viniltrialcoxisilanos tales como viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, alquilvinildialcoxisilanos o (met)- acriloxialquiltrialcoxisilanos, p. ej. (met)acriloxietilmetoxisilano o (met)- acriloxipropiltrimetoxisilano.

35 Otro grupo de monómeros auxiliares se compone de monómeros con contenido en grupos epoxi, etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, aliilglicidiléteres, metacrilglicidiléteres, butadieno-monoepóxidos, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 8-hidroxi-6,7-epoxi-1-octeno, 8-acetoxi-6,7-epoxi-1-octeno, N-(2,3-epoxi)-propilacrilamida, N-(2,3-epoxi)-propilmetacrilamida, 4-acrilamidofenil-glicidiléter, 3-acrilamidofenil-glicidiléter, 4-metacrilamidofenil-glicidiléter, 3-metacrilamidofenil-glicidiléter, N-glicidoximetilacrilamida, N-glicidoxipropilmetacrilamida, N-glicidoxietilacrilamida, N-glicidoxietil-metacrilamida, N-glicidoxi-propilacrilamida, N-glicidoxipropil-metacrilamida, N-glicidoxibutilacrilamida, N-glicidoxibutylmet-acrilamida, 4-acrilamidometil-2,5-dimetilfenilglicidiléter, 4-metacrilamido-metil-2,5-dimetil-fenil-glicidiléter, cloruro de acrilamidopropildimetil-(2,3-epoxi)-propil-amonio, cloruro de metacrilamidopropildimetil-(2,3-epoxi)-propil-amonio y metacrilato de glicidilo.

45 De manera muy particularmente preferida, con el procedimiento de acuerdo con la invención se preparan copolímeros de los ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo, con eteno y compuestos epóxido etilénicamente insaturados, en particular acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo, así como copolímeros de los ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo, con eteno y compuestos de silano etilénicamente insaturados, en particular acrilato o metacrilato de trialcoxisililpropilo (o viniltrialcoxisilanos). Otros copolímeros preferidos pueden contener, eventualmente, además de las unidades estructurales arriba mencionadas, otras unidades estructurales derivadas de ésteres del ácido acrílico o de ésteres del ácido metacrílico tales como acrilato de butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

50 Preferiblemente, se preparan homopolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo con uno o varios otros ésteres vinílicos tales como con ésteres vinílicos con 1 a 12 átomos de C en el radical ácido carboxílico, p. ej., propionato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 9 a 11 átomos de C α -ramificados tales como VeoVa9, VeoVa10, VeoVa 11 de la razón social Resolution Europe BV, Hoogvliet, Holanda; copolímeros de acetato de vinilo con uno o varios otros ésteres vinílicos y con uno o varios ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico, copolímeros de acetato de vinilo con etileno al 1 a 70% en peso, de manera particularmente preferida etileno al 5 a 40% en peso; copolímeros de acetato de vinilo con etileno al 1 a 40% en peso y uno o varios de otros comonómeros al 1 a 50% en peso del grupo de los ésteres vinílicos con 1 a 12 átomos de C en el radical ácido carboxílico tales como propionato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 9 a 11 átomos de C α -ramificados tales como VeoVa9, VeoVa10, VeoVa 11 de la razón social Resolution Europe BV, Hoogvliet, Holanda, copolímeros de acetato de vinilo con etileno al 1 a 40% en peso y, preferiblemente, ésteres del ácido (met)acrílico al 1 a 60% en peso de alcoholes con 1 a 15 átomos de C no ramificados o ramificados, en particular acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; y copolímeros con acetato de vinilo al 30 a 75% en peso,

laurato de vinilo al 1 a 30% en peso o ésteres vinílicos de un ácido carboxílico con 9 a 11 átomos de C, α -ramificado, así como ésteres del ácido (met)-acrílico al 1 a 30% en peso de alcoholes con 1 a 15 átomos de C no ramificados o ramificados, en particular acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo que contienen además etileno al 1 a 40% en peso; copolímeros con acetato de vinilo, etileno al 1 a 40% en peso y cloruro de vinilo al 1 a 60% en peso, en donde los polímeros pueden contener además a los monómeros auxiliares mencionados en las cantidades mencionadas, preferiblemente compuestos epóxido etilénicamente insaturados y/o compuestos de silano etilénicamente insaturados, y los datos en % en peso se suman en cada caso hasta el 100%.

La selección de los monómeros o bien la selección de las proporciones en peso de los comonómeros tiene lugar en este caso de manera que, por lo general, resulta una temperatura de transición vítrea T_g de -70°C a $+110^\circ\text{C}$, preferiblemente de -50°C a $+70^\circ\text{C}$, de manera muy particularmente preferida de -30°C a $+40^\circ\text{C}$. La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros puede determinarse de manera conocida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La T_g también puede calcularse previamente de forma aproximativa de manera en sí conocida mediante la ecuación de Fox.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de emulsionantes y, eventualmente, en presencia de pequeñas cantidades de coloides protectores. El tipo y la cantidad de los estabilizadores se han de elegir en cada caso particular de modo que se garantice la estabilidad necesaria de la dispersión y se alcancen los ensayos específicos para la aplicación requeridos. El experto en la materia conocerá para ello los criterios de selección.

Durante la polimerización están presentes emulsionantes y, eventualmente, coloides protectores. Sin embargo, éstos también se pueden añadir después.

En calidad de emulsionantes se emplean, por norma general, emulsionantes no iónicos, emulsionantes iónicos o combinaciones de emulsionantes no iónicos con iónicos, preferiblemente con emulsionantes aniónicos.

Ejemplos de emulsionantes no iónicos son oxetilatos de acilo, alquilo, oleilo y alquilarilo. Estos productos se pueden adquirir, por ejemplo, en el comercio bajo las denominaciones Genapol[®], Emulsogen[®] o Lutensol[®]. A ellos pertenecen, por ejemplo, mono-, di- y tri-alquifenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 80, radical sustituyente alquilo: C_4 a C_{12}), así como alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 80; radical alquilo: C_8 a C_{36}), en especial etoxilatos de alcoholes grasos C_{12} - C_{14} (3-80), etoxilatos de oxoalcoholes C_{13} - C_{15} (3-80), etoxilatos de alcoholes grasos C_{16} - C_{18} (11-80), etoxilatos de oxoalcoholes C_{10} (3-80), etoxilatos de oxoalcoholes C_{13} (3-80), monooleato de polioxiethylensorbitan con 20 grupos óxido de etileno, copolímeros a base de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido mínimo de 10% en peso de óxido de etileno, los polietilenoóxido (4-80)-éteres de alcohol oleílico así como los polietilenoóxido (4-80)-éteres de nonilfenol. Son particularmente adecuados los polietilenoóxido (4-80)-éteres de alcoholes grasos, en particular de alcohol oleílico. También se pueden emplear mezclas de emulsionantes no iónicos.

En lugar de o adicionalmente a los emulsionantes no iónicos también se pueden utilizar emulsionantes iónicos, preferiblemente emulsionantes aniónicos. Se pueden mencionar a modo de ejemplo sales de sodio, potasio y amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena lineal con una longitud de cadena C_{12} - C_{20} , hidroxioctadecanosulfonato de sodio, sales de sodio, potasio y amonio de ácidos hidroxi grasos con una longitud de cadena C_{12} - C_{20} y sus productos de sulfonación y/o acetilación, alquilsulfatos, también en forma de sales de trietanolamina, alquil (C_{10} - C_{20})-sulfonatos, alquil (C_{10} - C_{20})-arilsulfonatos, cloruro de dimetildialquil (C_8 - C_{18})-amonio y sus productos de sulfonación, sales de metales alcalinos de los ésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes alifáticos y saturados con una longitud de cadena C_4 - C_{16} , ésteres del ácido sulfosuccínico-4 con polietileno-glicoléteres de alcoholes alifáticos monovalentes con una longitud de cadena C_{10} - C_{12} (sal disódica), ésteres del ácido sulfosuccínico-4 con polietilenglicol-nonilfeniléteres (sal disódica), éster bis-ciclohexílico del ácido sulfosuccínico (sal sódica), ácido ligninsulfónico así como sus sales de calcio, magnesio, sodio y amonio, ácidos resinosos, ácidos resinosos hidratados y deshidratados así como sus sales alcalinas, difeniléter-sodio disuelto en ácido disulfónico dodecilado así como laurilsulfato de sodio o lauriléter-sulfato de sodio etoxilado (grado OE 3-80) o dodecilbencenosulfonato de sodio. También se pueden emplear mezclas de emulsionantes iónicos.

La cantidad de emulsionantes, referida a la cantidad total de los monómeros empleados, asciende típicamente hasta el 10% en peso, preferiblemente a 0,1 hasta 6,0% en peso, de manera particularmente preferida a 0,5 hasta 5,0% en peso y, de manera muy particularmente preferida, a 1,0 hasta 4,0% en peso.

En calidad de coloide protector, es decir, en calidad de estabilizador polímero, se adecuan todos los compuestos adecuados para ello para el experto en la materia. Ejemplos de ellos son poli(alcoholes vinílicos); polivinilacetales; polivinilpirrolidonas, polisacáridos en forma soluble en agua tales como almidones (amilosa y amilopectina), almidones modificados, celulosas y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo; proteínas tales

5 como caseína o caseinato, proteína de soja, gelatina; ligninsulfonatos, polímeros sintéticos tales como ácido poli(met)-acrílico, copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonomeros carboxi funcionales, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros solubles en agua; melaminformaldehído-sulfonatos, naftalinaldehído-sulfonatos, copolímeros de ácido estirenomaleico y vinilétermaleico o estabilizadores de poliuretano. Una descripción amplia de otros coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

10 El coloide protector preferido es poli(alcohol vinílico). Un poli(alcohol vinílico) adecuado posee un grado de hidrólisis de 60 a 100% en moles, preferiblemente de 70 a 99% en moles y viscosidades de las disoluciones acuosas al 4% a 20°C de 2-70 mPa*s, en particular de 30 a 60 mPa*s. Junto a poli(alcohol vinílico) "homopolímero", es decir, poli(alcohol vinílico) que se compone sólo de grupos alcohol vinílico y acetato de vinilo residuales, pueden emplearse poli(alcoholes vinílicos) copolímeros o funcionalizados, por ejemplo productos de reacción del poli(alcohol vinílico) con diceteno o con grupos carboxilo, grupos tiol, grupos formamido, grupos amino, grupos arilamino, grupo sulfato, 15 grupos sulfonato, grupos fosfonato, grupos amonio cuaternario y otros tipos de poli(alcoholes vinílicos) portadores de grupos funcionales tales como poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados.

Los coloides protectores mencionados pueden utilizarse naturalmente también en forma de mezclas.

20 Si se emplean coloides protectores, entonces su cantidad, referida a la cantidad total de los monómeros empleados, asciende a lo sumo hasta 1,0% en peso, preferiblemente hasta 0,8% en peso y, de manera particularmente preferida, hasta 0,6% en peso. Sin embargo, el procedimiento también es extraordinariamente adecuado sin el empleo de los coloides protectores.

25 El emulsionante utilizado conjuntamente para la estabilización y, eventualmente, el coloide protector puede disponerse por completo al comienzo de la polimerización o disponerse parcialmente y dosificarse parcialmente o aportarse dosificadamente por completo durante la realización de la polimerización. La dosificación del emulsionante puede tener lugar por separado o junto con al menos un monómero en forma de una emulsión de monómeros. Preferiblemente, se dispone todo el emulsionante o una gran parte del mismo.

30 Para iniciar la polimerización pueden emplearse iniciadores en sí conocidos de la polimerización en los radicales. Ejemplos de ellos son peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoilo, peróxido de ciclohexanona, hidroperóxido de isopropilcumilo, persulfatos del potasio, sodio y amonio, peróxidos de ácidos carboxílicos de una longitud de cadena C₈-C₁₂, de número par, saturados, monovalentes y alifáticos, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de dibutilo terciario, percarbonato de diisopropilo, peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, perbenzoato de butilo terciario, peroctoato de butilo terciario, peróxido de bis-(3,5,5-trimetil)-hexanoilo, perpivalato de butilo terciario, hidroperoxipinano, p-metanhidroperóxido o iniciadores azo tales como, p. ej., dinitrilo del ácido azoisobutírico o dihidrocloruro de 2,2'-azobis-(2-metilpropionamido). Los compuestos antes mencionados pueden utilizarse también dentro de un sistema redox, utilizándose conjuntamente sales de metales de transición tales como sales de hierro II/III, u otros agentes reductores. En calidad de agentes reductores o reguladores pueden utilizarse conjuntamente sales de metales alcalinos del ácido oximetanosulfínico tales como dihidrato de formaldehídosulfoxilato de sodio (Rongalit[®] C) o la mezcla técnica de sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético y sulfito de sodio (Brüggolit[®] FF6 o Brüggolit[®] FF7), mercaptanos con una longitud de cadena C₁₀-C₁₄, buten-(1)-ol-(3), sales de hidroxilamina, dialquilditiocarbamato de sodio, bisulfito de sodio, bisulfito de 45 amonio, ditionito de sodio, disulfuro de diisopropilxantogeno, ácido ascórbico, ácido tartárico, ácido isoascórbico, ácido bórico, urea y ácido fórmico.

50 Sin embargo, para iniciar la polimerización, preferiblemente se utilizan agentes oxidantes solubles en agua tales como persulfatos, en particular persulfato de amonio o persulfato de sodio tal como peróxido de hidrógeno y/o tal como hidroperóxido de butilo terciario, o agentes reductores solubles en agua tales como Rongalit[®] C, Brüggolit[®] FF6, Brüggolit[®] FF7 y/o metabisulfito de sodio, o sistemas redox tales como hidroperóxido de butilo terciario Rongalit[®] C o Brüggolit[®] FF6 y/o Brüggolit[®] FF7 y/o metabisulfito de sodio con peróxido de hidrógeno.

55 El iniciador empleado en la polimerización en emulsión puede añadirse al comienzo por completo a la tanda de reacción o añadirse parcialmente y dosificarse parcialmente en el transcurso de la polimerización, o aportarse dosificadamente por completo durante la realización de la polimerización. Preferiblemente, se dispone una parte al comienzo y se dosifica otra parte.

60 Para el control del peso molecular, durante la polimerización pueden emplearse sustancias reguladoras. En el caso de que se empleen reguladores, entonces éstos se emplean habitualmente en cantidades entre 0,01 y 5,0% en peso, referido a los monómeros empleados, y dosificarse por separado o, también, premezclados con componentes de la reacción. Ejemplos de sustancias de este tipo son alquilmercaptanos tales como n-dodecilmercaptano, terc-

dodecilmercaptano o ácidos mercaptocarboxílicos o sus ésteres tales como ácido mercaptopropiónico, éster metílico del ácido mercaptopropiónico, así como alcoholes o aldehídos tales como isopropanol y acetaldehído.

5 Después de finalizada la polimerización se puede continuar polimerizando para la eliminación de monómeros residuales aplicando métodos conocidos, por lo general mediante polimerización posterior iniciada con sistemas redox. Monómeros residuales volátiles pueden eliminarse también mediante destilación, preferiblemente a presión reducida, y eventualmente haciendo pasar a través o por encima gases de arrastre inertes tales como aire, nitrógeno o vapor de agua. Procedimientos para la separación de monómeros residuales se conocen, p. ej., del documento WO-A-04/22609.

10 Las dispersiones de poli(ésteres vinílicos) preparadas de acuerdo con la invención poseen típicamente contenidos en sólidos de 20 a 70% en peso, preferiblemente 30 a 65% en peso y, de manera particularmente preferida, 40 a 60% en peso.

15 El valor del pH de las dispersiones de poli(ésteres vinílicos) preparadas de acuerdo con la invención se encuentra típicamente entre 2 y 8, preferiblemente entre 4 y 7.

20 El tamaño medio de partículas asciende típicamente a menos de 1,2 µm, preferiblemente a menos de 1000 nm y, de manera particularmente preferida, a menos de 600 nm (medida mediante dispersión dinámica de la luz (ajuste Contin y dw como diámetro medio) o mediante difracción de la luz (Mastersizer Micro Plus, evaluación de Mie polidispersa, dw como diámetro medio)).

25 La viscosidad de las dispersiones de poli(ésteres vinílicos) preparadas de acuerdo con la invención se encuentra típicamente entre 100 mPas y 50.000 mPas, preferiblemente entre 100 mPas y 20.000 mPas. y, de manera particularmente preferida, entre 100 y 15.000 mPas (medida mediante el viscosímetro de Brookfield a 23°C, 20 rpm y el husillo correspondiente para el intervalo de medición correcto).

30 Las dispersiones de poli(ésteres vinílicos) preparadas de acuerdo con la invención son asimismo objeto de la invención.

35 Las dispersiones de acuerdo con la invención pueden contener otros aditivos habituales, los cuales se emplean típicamente en el caso de formulaciones de pegamentos o en formulaciones de materiales de construcción. A ellas pertenecen, por ejemplo, coadyuvantes de formadores de películas para reducir la temperatura mínima de formación de la película ("reductor de MFT"), plastificantes, tampones, agentes para el ajuste del pH, agentes dispersantes, desespumantes, materiales de carga, colorantes, pigmentos, agentes de acoplamiento con silano, espesantes, reguladores de la viscosidad, disolventes, agentes reticulantes y/o agentes conservantes.

40 Las dispersiones de poli(ésteres vinílicos) de acuerdo con la invención pueden emplearse en los sectores de aplicación típicos para ello.

45 Las dispersiones pueden emplearse como tales o en forma de polvos en dispersión redispersables en agua. Para una mejor redispersión pueden agregarse también adicionalmente coloides protectores tales como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) y/o éteres de celulosa, así como agentes anti- apelmazantes. Estos polvos pueden obtenerse de manera en sí conocida mediante pulverización de las dispersiones.

Ejemplos de sectores de aplicación de las dispersiones o polvos en dispersión de acuerdo con la invención son el uso en pinturas, pegamentos, materiales textiles, en particular en materiales de velo, así como en productos de la construcción.

50 Las dispersiones o polvos en dispersión de acuerdo con la invención se pueden emplear, por ejemplo, en productos de la construcción, en unión con aglutinantes de secado o fraguado hidráulico, cementos, por ejemplo cementos Portland, de aluminato, trass, siderúrgico, de magnesia, fosfato, yeso y vidrio soluble, para la fabricación de pegamentos para la construcción, en particular pegamentos de baldosas y pegamentos aislantes térmicos totales, enlucidos, masas de emplastecer, masas de emplastecer para solados, masas de igualación, impermeabilizaciones, morteros para juntas o pinturas.

60 Además, las dispersiones polímeras de acuerdo con la invención se utilizan preferiblemente como pegamento para sustratos arbitrarios, preferiblemente para pegar sustratos porosos y semiporosos. A ellos pertenecen, por ejemplo, pegamientos de papel, cartón, cartón ondulado, material esponjado, cemento, cuero, materiales textiles o materiales en capas prensadas, eventualmente en combinación con sustratos no porosos, láminas de material sintético. Ejemplos de pegamientos preferidos son combinaciones de papel/papel o papel/lámina de material sintético. Otros pegamientos preferidos son combinaciones de lámina de material sintético/lámina de material sintético.

Otras aplicaciones se encuentran en pegamentos para el sector de la construcción como pegamentos para solados, paredes o techos o como pegamentos para láminas para muebles o para el revés de las alfombras.

5 Además, las dispersiones polímeras de acuerdo con la invención se utilizan preferiblemente como aglutinantes se utilizan preferiblemente como aglutinantes para sustratos arbitrarios, por ejemplo como aglutinantes para planchas de fibras de madera o cuero fibroso así como aglutinantes para los materiales de amortiguación a base de fibras de papel o de material sintético, como aglutinantes para materiales textiles y no tejidos (los denominados tejidos tratados por ingeniería) así como en la estampación textil y como apresto textil.

10 Sin embargo, de manera muy particularmente preferida, las dispersiones de acuerdo con la invención se emplean como aglutinantes para pinturas de dispersión para interiores y/o exteriores.

15 Estas aplicaciones son asimismo objeto de la presente invención.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención sin limitar a ésta. Las partes y porcentajes indicados en los ejemplos se refieren al peso, en la medida en que no se indique de otro modo.

Métodos de medición

Medición de la distribución del tamaño de partículas

20 La medición de la distribución del tamaño de partículas se llevó a cabo con ayuda del aparato por difracción láser Mastersizer Micro Plus de la razón social Malvem. Para valorar los datos de dispersión se utilizó la evaluación de "Mie polidispersa" mediada en volumen y puesta a disposición por Malvem y d_w como diámetro medio.

Temperatura de transición vítrea

30 La medición de la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo con un dispositivo Mettler DSC 820 a 10 K/min. Se evaluó la segunda curva de calentamiento.

Medición del valor K

35 El "valor K" es un índice de viscosidad relativa que se determina en analogía a la norma DIN 53726. Este valor K se remonta a una fórmula de FIKENTSCHER, que establece para determinadas disoluciones polímeras una relación entre la viscosidad relativa y la concentración del polímero en la disolución (en g/100 ml de disolución) (H. Fikentscher, Cellulosechemie 1932, 13, pág. 58). La medición se realizó a 23°C en DMF como disolvente. El valor K se correlaciona con el peso molecular del polímero.

Medición de la compatibilidad con el pigmento

40 El método sirve para verificar la estabilidad de los pigmentos de dispersiones, que es particularmente necesaria para la producción de enlucidos. En el examen se mezclaron previamente 33 g de dispersión (al 50%) en un vaso para batir directamente con 44 g de carbonato de calcio ($d_{50\%} = 23 \mu\text{m}$) y 22 g de carbonato de calcio ($d_{50\%} = 5 \mu\text{m}$) y, a continuación, se agitó a lo largo de un espacio de tiempo de un minuto con un disolventador de baja potencia a un número de revoluciones de 1000 min^{-1} hasta que se había formado una mezcla lisa y homogénea.

50 El número de revoluciones del disolventador se aumentó hasta 3000 min^{-1} y se detuvo el tiempo hasta que la viscosidad de la mezcla era tan elevada que ya no tenía lugar ninguna mezcladura a fondo suficiente. El examen se interrumpió, por norma general, al cabo de 10 minutos, en donde dispersiones estables en pigmentos no mostraban después de este espacio de tiempo daños de ningún tipo ni aumentos de la viscosidad.

Medición de la resistencia a la abrasión

55 El examen de la resistencia a la abrasión en húmedo tuvo lugar conforme a la norma DIN EN ISO 11998. En este caso, el material de revestimiento a examinar se extendió sobre una lámina de muestra con un aparato de estirado de la película de anchura de rendija adecuada y se pesó después del tiempo de secado predeterminado y se sometió a 200 ciclos de frotado en un aparato de prueba de frote. La lámina de muestra se lavó entonces, se secó y se pesó de nuevo. Se determinó la pérdida de masa a partir de la cual se calculó la pérdida media del grosor de la capa. Las pinturas se clasificaron conforme a la pérdida del grosor de capa dentro de la norma DIN EN 13300 en clases de abrasión en húmedo (1 a 5).

5 Para llevar a cabo la medición, la pintura se mezcló a fondo bien y se aplicó mediante rasqueta con un espesor de película en húmedo de 300 μm sobre una lámina Leneta y se secó bajo condiciones normales (23°C / humedad relativa del 50%). Después del almacenamiento, la lámina revestida se pesó y se sometió al ensayo de abrasión. Para ello, la lámina se tensó en un aparato de prueba del frote (p. ej. Erichsen modelo 494) y se restregó durante 200 ciclos con el velo de frotamiento. En calidad de velo de frotamiento pasó a emplearse el material Scotch Brite Br 7448, tipo S, grado UFN.

10 La lámina se lavó ligeramente con agua con el fin de eliminar los restos de pintura restregados y después se secó hasta constancia de peso bajo condiciones normales. Con ayuda de la densidad de la película seca de la pintura pudo determinarse la pérdida del espesor de capa en μm.

Medición de la fuerza de cubrición / relación de contraste para sistemas de revestimiento blancos o claros

15 La verificación de la capacidad de cubrición tuvo lugar conforme a la norma DIN EN ISO 6504-3. Para la determinación de la relación de contraste, se revistieron tarjetas de color blanco y negro, y los índices de color se midieron en las superficies blancas y negras. La relación de contraste se calculó como la relación de los índices de la pintura sobre las superficies blancas y negras de cada tarjeta. Los colores se clasificaron con la correspondiente productividad en m²/l dentro de la norma DIN EN 13300 en clases de contraste (1 a 4).

20 Para llevar a cabo la medición, la pintura se mezcló bien a fondo y se aplicó con un espesor de película en húmedo de 150 μm, 200 μm y 250 μm sobre tarjetas blancas y negras (p. ej. Leneta) y se secó durante 24 h bajo condiciones normales (23°C / humedad relativa del 50%).

25 Se determinaron los índices de color de las distintas láminas en las superficies blancas y negras, y a partir de ello se calculó la relación de contraste correspondiente. A partir de la densidad de la pintura calculada y del contenido en sólidos pudo calcularse la productividad correspondiente. Para la determinación, también pudo emplearse la directriz de VdL, VdL-RL 09.

Absorción de agua en la película

30 A partir de la dispersión se preparó una película redonda con un espesor de aprox. 1 mm y un diámetro de 6,5 cm. Ésta se secó en vacío a una temperatura de 40°C durante 24 horas. La película se pesó y luego se almacenó durante 24 h en agua y se pesó de nuevo. A partir de la diferencia de peso, se puede calcular en porcentaje la absorción de agua.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

40 En un sistema de aparatos de presión de 30 l con agitador, calefacción por camisa exterior y bombas dosificadoras se dispuso una disolución acuosa consistente en los siguientes componentes:

Carga previa

9661 g	de agua E (agua desionizada)
543 g	de Celvol [®] 504 (al 15% en agua E, poli(alcohol vinílico) de Celanese)
543 g	de Emulsogen [®] EPN 287 (al 70% en agua E, emulsionante no iónico a base de un etoxilato de Clariant)
423 g	de Texapon K12/15 [®] (al 15% en agua E, emulsionante iónico con contenido en sulfato de Cognis)
217 g	de etenosulfonato de sodio (al 30% en agua E)
32,5 g	de acetato de sodio
50 5,1 g	de disulfito de sodio
0,03 g	de sal de Mohr

Mezcla de monómeros

256 g	de metacrilato de glicidilo
55 11230 g	de acetato de vinilo

Cantidad de etileno

1575 g	de etileno
--------	------------

60 El poli(alcohol vinílico) se disolvió previamente en una disolución al 15% a 90°C durante 2 horas.

El sistema de aparatos se liberó del oxígeno del aire. 20% de la mezcla de monómeros (cantidad total: 11230 g) se

dosificó en el reactor en el espacio de 10 min. La válvula de etileno se abrió a la temperatura ambiente y se comprimió etileno hasta una presión de 15 bar. El reactor se calentó hasta una temperatura interna de 65°C. Al alcanzarse 35°C, se añadió el iniciador 1 (28,6 g de peroxodisulfato de sodio en 227 g de agua E) en el espacio de aprox. 8 min. Después de alcanzar 65°C, la válvula de etileno se abrió (aprox. 60 bar) y se dosificó el restante 80% de la mezcla de monómeros en el espacio de aprox. 45 min, de manera que pudo mantenerse una temperatura interna de aprox. 110°C. De manera correspondiente hubo de ajustarse la refrigeración (en este caso a 95°C). Tan pronto como comenzaba a descender la temperatura interna, se inició la dosificación del iniciador 2 (16,1 g de peroxodisulfato de sodio en 227 g de agua E) (aproximadamente 7 min después del comienzo de la dosificación de monómeros). Después de haber finalizado la dosificación de monómeros, la dosificación del iniciador 2 continuó todavía durante aproximadamente 30 min. Después, se continuó calentando todavía durante una hora a 85°C con el fin de reducir el contenido en monómeros residuales.

Datos característicos de la dispersión del Ejemplo 1

15	Sustancia seca:	54%
	pH (medición en los electrodos):	5
	Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	5100 mPas
	Contenido en monómeros residuales:	< 0,2%
	Temperatura de transición vítrea del polímero (20 K/min):	15°C
20	Distribución del tamaño de partículas (PCS, 90°):	d _w = 220 nm d _w / d _n = 1,05

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención, menos emulsionante)

25 Se trabajó análogamente al Ejemplo 1, pero con los siguientes componentes:

Carga previa

	9661 g	de agua E (agua desionizada)
	543 g	de Celvol [®] 504 (al 15% en agua E, poli(alcohol vinílico) de Celanese)
30	370 g	de Emulsogen [®] EPN 287 (al 70% en agua E, emulsionante no iónico a base de un etoxilato de Clariant)
	423 g	de Texapon K12/15 [®] (al 15% en agua E, emulsionante iónico con contenido en sulfato de Cognis)
	217 g	de etenosulfonato de sodio (al 30% en agua E)
35	32,5 g	de acetato de sodio
	5,1 g	de disulfito de sodio
	0,03 g	de sal de Mohr

Mezcla de monómeros

40	256 g	de metacrilato de glicidilo
	11230 g	de acetato de vinilo

Cantidad de etileno

45	1575 g	de etileno
----	--------	------------

Datos característicos de la dispersión del Ejemplo 2

	Sustancia seca:	53%
	pH (medición en los electrodos):	4
50	Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	5600 mPas
	Contenido en monómeros residuales:	< 0,2%
	Temperatura de transición vítrea del polímero (20 K/min):	16°C
	Distribución del tamaño de partículas (PCS, 90°):	d _w = 205 nm d _w / d _n = 1,05
55		

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención) – sin PVOH

Se trabajó análogamente al Ejemplo 1, pero con los siguientes componentes:

60 Carga previa

	9661 g	de agua E (agua desionizada)
	543 g	de Emulsogen [®] EPN 287 (al 70% en agua E, emulsionante no iónico a base de un

ES 2 369 391 T3

		etoxilato de Clariant)
	423 g	de Texapon K12/15 [®] (al 15% en agua E, emulsionante iónico con contenido en sulfato de Cognis)
5	217 g	de etenosulfonato de sodio (al 30% en agua E)
	32,5 g	de acetato de sodio
	5,1 g	de disulfito de sodio
	0,03 g	de sal de Mohr

	Mezcla de monómeros	
10	256 g	de metacrilato de glicidilo
	11230 g	de acetato de vinilo

Cantidad de etileno
1575 g de etileno

15

Datos característicos de la dispersión del Ejemplo 3

	Sustancia seca:	54%
	pH (medición en los electrodos):	4
20	Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	1100 mPas
	Contenido en monómeros residuales:	< 0,2%
	Temperatura de transición vítrea del polímero (20 K/min):	11°C
	Distribución del tamaño de partículas (PCS, 90°):	d _w = 282 nm
		d _w / d _n = 1,02

25

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención) – 1 GT PVOH

Se trabajó análogamente al Ejemplo 1, pero con los siguientes componentes:

30	Carga previa	
	9661 g	de agua E (agua desionizada)
	854 g	de Celvol [®] 504 (al 15% en agua E, poli(alcohol vinílico) de Celanese)
	543 g	de Emulsogen [®] EPN 287 (al 70% en agua E, emulsionante no iónico a base de un etoxilato de Clariant)
35	423 g	de Texapon K12/15 [®] (al 15% en agua E, emulsionante iónico con contenido en sulfato de Cognis)
	217 g	de etenosulfonato de sodio (al 30% en agua E)
	32,5 g	de acetato de sodio
	5,1 g	de disulfito de sodio
40	0,03 g	de sal de Mohr

	Mezcla de monómeros	
	256 g	de metacrilato de glicidilo
45	11230 g	de acetato de vinilo

Cantidad de etileno
1575 g de etileno

Datos característicos de la dispersión del Ejemplo 4

50	Sustancia seca:	53%
	pH (medición en los electrodos):	4
	Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	5300 mPas
	Contenido en monómeros residuales:	< 0,2%
55	Temperatura de transición vítrea del polímero (20 K/min):	12°C
	Distribución del tamaño de partículas (PCS, 90°):	d _w = 211 nm
		d _w / d _n = 1,05

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención) – silano

Se trabajó análogamente al Ejemplo 1, pero con los siguientes componentes:

5	Carga previa		
	9661 g	de agua E (agua desionizada)	
	543 g	de Celvol [®] 504 (al 15% en agua E, poli(alcohol vinílico) de Celanese)	
	543 g	de Emulsogen [®] EPN 287 (al 70% en agua E, emulsionante no iónico a base de un etoxilato de Clariant)	
10	423 g	de Texapon K12/15 [®] (al 15% en agua E, emulsionante iónico con contenido en sulfato de Cognis)	
	217 g	de etenosulfonato de sodio (al 30% en agua E)	
	32,5 g	de acetato de sodio	
15	5,1 g	de disulfito de sodio	
	0,03 g	de sal de Mohr	
	Mezcla de monómeros		
	51,6 g	de silano A 171	
20	11230 g	de acetato de vinilo	
	Cantidad de etileno		
	1575 g	de etileno	

25 Datos característicos de la dispersión del Ejemplo 5

	Sustancia seca:	53%
	pH (medición en los electrodos):	5
	Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	4400 mPas
30	Contenido en monómeros residuales:	< 0,2%
	Temperatura de transición vítrea del polímero (20 K/min):	16°C
	Distribución del tamaño de partículas (PCS, 90°):	d _w = 309 nm d _w / d _n = 1,6

35 Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención) – 100°C, dosificación de monómeros durante 90 min

Se trabajó análogamente al Ejemplo 1, pero con los siguientes componentes y con una temperatura de polimerización de 100°C y con un tiempo de dosificación de los monómeros de 90 min en lugar de 45 min.

40	Carga previa		
	9661 g	de agua E (agua desionizada)	
	543 g	de Celvol [®] 504 (al 15% en agua E, poli(alcohol vinílico) de Celanese)	
	543 g	de Emulsogen [®] EPN 287 (al 70% en agua E, emulsionante no iónico a base de un etoxilato de Clariant)	
45	423 g	de Texapon K12/15 [®] (al 15% en agua E, emulsionante iónico con contenido en sulfato de Cognis)	
	217 g	de etenosulfonato de sodio (al 30% en agua E)	
	32,5 g	de acetato de sodio	
	5,1 g	de disulfito de sodio	
50	0,03 g	de sal de Mohr	
	Mezcla de monómeros		
	256 g	de metacrilato de glicidilo	
	11230 g	de acetato de vinilo	
55	Cantidad de etileno		
	1575 g	de etileno	

Datos característicos de la dispersión del Ejemplo 6

	Sustancia seca:	55%
	pH (medición en los electrodos):	4,5
5	Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	4200 mPas
	Contenido en monómeros residuales:	< 0,2%
	Temperatura de transición vítrea del polímero (20 K/min):	13°C
	Distribución del tamaño de partículas (PCS, 90°):	d _w = 207 nm d _w / d _n = 1,06

10

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención) – etapa de presión con etileno

15 Se trabajó análogamente al Ejemplo 1, pero con los siguientes componentes y con una etapa de presión. Al comienzo se comprimieron solamente 5 bar de etileno. La presión de etileno se aumentó luego hasta 60 bar sólo después de un tiempo de dosificación de monómeros de 25 minutos, hasta que se había polimerizado toda la cantidad de etileno.

Carga previa

20	9661 g	de agua E (agua desionizada)
	543 g	de Celvol® 504 (al 15% en agua E, poli(alcohol vinílico) de Celanese)
	543 g	de Emulsogen® EPN 287 (al 70% en agua E, emulsionante no iónico a base de un etoxilato de Clariant)
25	423 g	de Texapon K12/15® (al 15% en agua E, emulsionante iónico con contenido en sulfato de Cognis)
	217 g	de etenosulfonato de sodio (al 30% en agua E)
	32,5 g	de acetato de sodio
	5,1 g	de disulfito de sodio
	0,03 g	de sal de Mohr
30	Mezcla de monómeros	
	256 g	de metacrilato de glicidilo
	11230 g	de acetato de vinilo
35	Cantidad de etileno	
	1575 g	de etileno

Datos característicos de la dispersión del Ejemplo 7

40	Sustancia seca:	54%
	pH (medición en los electrodos):	4,5
	Viscosidad según Brookfield (23°C, husillo 4, 20 rpm):	3200 mPas
	Contenido en monómeros residuales:	< 0,2%
	Temperatura de transición vítrea del polímero (20 K/min):	13°C
45	Distribución del tamaño de partículas (PCS, 90°):	d _w = 220 nm d _w / d _n = 1,02

Ejemplo 8 (comparación) – temperatura baja

50 En un sistema de aparatos de presión de 30 l con agitador, calefacción por camisa exterior y bombas dosificadoras se dispuso una disolución acuosa consistente en los siguientes componentes:

Carga previa

55	9700 g	de agua E (agua desionizada)
	545 g	de Celvol® 504 (al 15% en agua E, poli(alcohol vinílico) de Celanese)
	545 g	de Emulsogen® EPN 287 (al 70% en agua E, emulsionante no iónico a base de un etoxilato de Clariant)
	425 g	de Texapon K12/15® (al 15% en agua E, emulsionante iónico con contenido en sulfato de Cognis)

60

(comparativo)				
---------------	--	--	--	--

Ejemplo 10: Aplicación en una receta de pinturas

5 La resistencia a la abrasión de una pintura que se preparó con las dispersiones de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 – 7 se encuentra a una altura equiparable con la pintura preparada con la dispersión comparativa (del Ejemplo 8), véase la Tabla 1.

10 El poder cubriente de una pintura que se preparó con las dispersiones de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 – 7, se encuentra a una altura equiparable con la pintura preparada con la dispersión comparativa (del Ejemplo 8), véase la Tabla 1.

15 La compatibilidad de los pigmentos de una pintura que se preparó con las dispersiones de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 – 7, es equiparable a la de la pintura preparada con la dispersión comparativa (del Ejemplo 8), véase la Tabla 1.

Con ello se demuestra que las propiedades más importantes en la aplicación en pinturas, que se prepararon con las dispersiones de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 - 7, son equiparables a las de una pintura que se preparó con la dispersión comparativa.

20 Ejemplo 11: Absorción de agua en la película

25 La absorción de agua en películas preparadas a partir de las dispersiones es claramente menor en el caso de las dispersiones preparadas de acuerdo con la invención, lo cual va acompañado de una menor sensibilidad al agua y, por consiguiente, es más favorable en la aplicación (resultados, véase la Tabla 2).

Tabla 2: Propiedades del Ejemplo 11

	Absorción de agua en la película [%]
Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)	16
Ejemplo 8 (comparativo)	20

30 Ejemplo 12: Propiedades de las dispersiones para uso como imprimación

Película sobre una placa de cemento de fibras

35 Una película a base de la dispersión con un espesor de película en húmedo de 120µm se aplicó sobre una placa de cemento de fibras (Eterboard de la razón social Rocholl) y se secó durante 24 h a 23°C. Después se valoró la película (véase la Tabla 3).

40 Estabilidad en estado diluido

La dispersión se diluyó hasta que contenía un contenido en sólidos de 13%. Con ello, se enjuició la estabilidad al almacenamiento (deposición) en 100 ml (véase la Tabla 3).

45 Tabla 3: Propiedades según el Ejemplo 12

	Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)	Ejemplo 8 (comparativo)
Película sobre placa de cemento de fibras		
Superficie de la película	brillante	brillante
Dureza de la película	blanda	blanda
Pegajosidad de la película	ninguna	ninguna
Estabilidad al almacenamiento en estado diluido		
Después de 4 semanas	OK	OK

La dispersión de acuerdo con la invención mostró, en comparación con la dispersión comparativa, las mismas propiedades de película y estabildades al almacenamiento y, por consiguiente, es adecuada para aplicaciones de imprimación.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados y polimerizables en los radicales, seleccionados del grupo de los monoésteres o diésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos etilénicamente insaturados con alcoholes de los ésteres vinílicos y/o de los compuestos vinilaromáticos y, eventualmente, otros monómeros copolimerizables con ellos, en el que al menos el 60% en la conversión total de la polimerización en emulsión discurre a una temperatura de 100°C a 160°C, la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de emulsionantes y una cantidad de 0 a 8% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros empleados, de un coloide protector, y la duración de la fase de polimerización asciende a menos de 2 horas, entendiéndose por fase de polimerización aquella fase que se inicia con el comienzo de la conversión de monómeros, reconocible al aparecer una tonalidad térmica de la polimerización, y que finaliza al alcanzarse el 95% de la conversión de los monómeros.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como iniciadores de la polimerización se emplean iniciadores solubles en agua de la polimerización en los radicales.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como iniciadores de la polimerización se emplean agentes oxidantes solubles en agua, agentes reductores solubles en agua o sistemas redox.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el agente oxidante soluble en agua se elige del grupo de los persulfatos, en particular persulfato de amonio o persulfato de sodio, del peróxido de hidrógeno y/o del hidroperóxido de butilo terciario, porque el agente reductor soluble en agua se elige del grupo del dihidrato de formaldehído-sulfoxilato de sodio, de la mezcla técnica de la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinato-acético y sulfito de sodio o de la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonato acético y sulfito de sodio y/o del metabisulfito de sodio, y porque el sistema redox se elige del grupo del hidroperóxido de butilo terciario con dihidrato de formaldehído-sulfoxilato de sodio o de la mezcla técnica de la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinato-acético y sulfito de sodio y/o de la sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfonato acético y sulfito de sodio o del metabisulfito de sodio con peróxido de hidrógeno.
- 25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la duración de la fase de polimerización es menor que 1,5 horas.
- 30 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la duración de la fase de polimerización es menor que 1 hora.
- 35 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la polimerización en emulsión se lleva a cabo, al menos en parte, bajo presión.
- 40 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la polimerización en emulsión se lleva a cabo en el intervalo de 10 a 80 bar de sobrepresión.
- 45 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se emplea al menos un monómero gaseoso el cual se añade bajo presión, y porque la dosificación del monómero gaseoso se comienza después de haber reaccionado el 10-50% en peso de los monómeros líquidos en la mezcla de reacción.
- 50 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se emplea al menos un monómero gaseoso, el cual se añade bajo presión, y porque la dosificación del monómero gaseoso se inicia al comienzo de la polimerización en emulsión, de modo que la reacción en la mezcla de reacción tiene lugar junto con los monómeros líquidos.
- 55 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se trata de un procedimiento de dosificación en el que se dispone 5 a 50% en peso del o de los monómeros, referido a la cantidad total del monómero.
- 60 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en calidad de monómeros polimerizables en los radicales se emplean ésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos etilénicamente insaturados o ésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos etilénicamente insaturados en combinación con uno o varios monómeros etilénicamente insaturados y copolimerizables con los anteriores.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicación 1 a 11, caracterizado porque en calidad de monómeros polimerizables en los radicales se emplean ésteres vinílicos o ésteres vinílicos en combinación con uno o varios monómeros etilénicamente insaturados y copolimerizables con ellos.

- 5 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los monómeros empleados en la polimerización se eligen de manera que resultan homopolímeros o copolímeros que se eligen del grupo de los homopolímeros de acetato de vinilo, de los copolímeros de acetato de vinilo con uno o varios otros ésteres vinílicos, los copolímeros de acetato de vinilo con uno o varios otros ésteres vinílicos y con uno o varios ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico, los copolímeros de acetato de vinilo con etileno, los copolímeros de acetato de vinilo con etileno y con uno o varios otros ésteres vinílicos, los copolímeros de acetato de vinilo con etileno y con uno o varios ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico, los copolímeros de acetato de vinilo con etileno y con uno o varios compuestos epóxido etilénicamente insaturados, los copolímeros de acetato de vinilo con etileno y con uno o varios silanos etilénicamente insaturados, los copolímeros de acetato de vinilo con etileno y con uno o varios compuestos epóxido etilénicamente insaturados y con uno o varios silanos etilénicamente insaturados o de los copolímeros de acetato de vinilo con etileno y con cloruro de vinilo.
- 10
- 15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo como polimerización a presión y porque como monómeros se emplean acetato de vinilo y etileno o acetato de vinilo, etileno y otros monómeros copolimerizables con ellos, en donde la copolimerización tiene lugar en presencia de emulsionantes no iónicos, eventualmente combinados con poli(alcohol vinílico) o en presencia de emulsionantes no iónicos así como aniónicos, eventualmente combinados con poli(alcohol vinílico).
- 15
- 20 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque en el caso de los otros monómeros copolimerizables con acetato de vinilo y etileno se trata de ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico y/u otros ésteres vinílicos y/o compuestos epóxido etilénicamente insaturados y/o silanos etilénicamente insaturados.