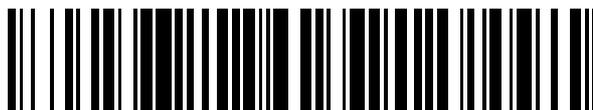


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 571**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)
C08F 265/00 (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C08F 265/10 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08760726 .3**
96 Fecha de presentación: **09.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2158226**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2010**

54 Título: **Utilización de dispersiones acuosas de polímeros**

30 Prioridad:

11.06.2007 EP 07109999

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

11.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

11.12.2012

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**BALK, ROELOF y
TIARKS, FRANCA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 392 571 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

Utilización de dispersiones acuosas de polímeros

El objeto de la presente invención consiste en la utilización de una dispersión acuosa de polímeros con una distribución de tamaño de partículas, y un diámetro de partículas ≤ 100 nm de peso medio, en donde como una distribución reducida de tamaño de partículas se entiende cuando la proporción del diámetro de partículas D_{W50} de peso medio determinado de acuerdo con el método de ultracentrifugación analítica, y el diámetro de partículas $D_{N50} \leq 2,0$ de número medio, preparada mediante la polimerización en emulsión en fase acuosa iniciada de manera radical, de monómeros etilénicamente insaturados, ante la presencia de, al menos, un agente de dispersión y, al menos, un iniciador radical, en donde para la polimerización en emulsión se utiliza:

10 0,1 a 10 % en peso al menos, de un monómero etilénicamente insaturado, con una solubilidad ≥ 200 g cada 1000 g de agua desionizada a 20 °C y 1 atm (absolut o) [monómero A], y

90 a 99,9 % en peso al menos, de un monómero etilénicamente insaturado, con una solubilidad ≤ 100 g cada 1000 g de agua desionizada a 20 °C y 1 atm (absolut o) [monómero B],

15 y los monómeros A y B se adicionan hasta el 100 % en peso, en donde en un medio de polimerización acuoso, en primer lugar, sólo se adiciona en primer lugar y se polimeriza

0,1 a 10 % en peso de la cantidad total del, al menos un, monómero B (etapa de polimerización 1),

20 y a continuación se adiciona al medio acuoso de polimerización la cantidad total del, al menos un, monómero A, así como la cantidad restante del, al menos un, monómero B, bajo las condiciones de polimerización y se polimerizan (etapa de polimerización 2), como sustancia aglutinante en formulaciones acuosas transparentes para revestimientos de madera.

25 Las dispersiones acuosas de polímeros se conocen en general. Se trata de sistemas fluidos que como fase dispersa en un agente de dispersión acuoso compuesto de una pluralidad de partículas de polímeros compuestas por cadenas de polímeros entrelazadas entre sí, contienen en una distribución dispersada, la denominada matriz polimérica o partículas de polímeros. El diámetro medio de las partículas de polímeros se encuentra generalmente en el rango de 10 a 1000 nm, particularmente en el rango de 50 a 600 nm. Las dispersiones acuosas de polímeros se utilizan en una pluralidad de aplicaciones técnicas como sustancias aglutinantes.

30 La ejecución de polimerizaciones en emulsión iniciadas de manera radical, de monómeros etilénicamente insaturados, en un medio acuoso, se ha descrito anteriormente en repetidas oportunidades y, por lo tanto, resulta lo suficientemente conocida para el experto en el arte [comp. polimerización en emulsión en la enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, vol. 8, páginas 659 ff. (1987); D.C. Blackley, en Látex de altos polímeros, vol. 1, páginas 35 ff. (1966); H. Warson, La aplicación de emulsiones de resina sintética, capítulo 5, páginas 246 ff. (1972); D. Diederich, Química de nuestros tiempos 24, páginas 135 a 142 (1990); Polimerización en emulsión, editorial Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersiones de altos polímeros sintéticos, F. Holscher, editorial Springer-Verlag, Berlín (1969)]. Las reacciones de la polimerización en emulsión en fase acuosa, iniciadas de manera radical, se realizan convencionalmente de manera tal que los monómeros etilénicamente insaturados se dispersen utilizando agentes de dispersión, en un medio acuoso en forma de gotículas de monómeros, y se polimerizan mediante un iniciador radical de polimerización.

40 En el caso que se deba preparar de manera controlada el tamaño de partículas de las partículas de polímeros a preparar mediante la polimerización en emulsión en fase acuosa, iniciada de manera radical, de esta manera generalmente se utiliza una denominada semilla de polímero que se ha preparado por separado (semilla de polímero externa), ya sea antes con otros monómeros, o "in situ" mediante la polimerización parcial de los monómeros a polimerizar.

45 La preparación de una dispersión acuosa de polímeros, utilizando una semilla de polímero "in situ", resulta corriente para el experto en el arte (observar, por ejemplo, DE-A 196 09 509, EP-A 690882, EP-A 710 680, EP-A 1 125 949, EP-A 1 294 816, EP-A 1 614 732, WO-A 03/29300), y se realiza generalmente de manera tal que antes de la propia polimerización en emulsión, se adiciona en primer lugar en el medio acuoso de polimerización, una cantidad parcial reducida de la mezcla de monómeros utilizada para la polimerización en emulsión, y se polimeriza de manera radical ante la presencia de una cantidad considerable de emulsionante.

50 Sin embargo, la utilización de una semilla de polímero in situ resulta una desventaja, siempre en relación con una distribución reducida de tamaño de partículas, cuando la mezcla de monómeros utilizada para la polimerización en emulsión, también contenga monómeros que presenten una hidrosolubilidad óptima.

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar la utilización de una dispersión acuosa de polímeros, que en superficies de madera, tanto en el estado húmedo como en el estado seco, presente una intensidad y un brillo del color excelentes.

De manera sorprendente, el objeto se ha resuelto mediante la utilización definida en la introducción.

5 Para la preparación de la dispersión acuosa de polímeros utilizada conforme a la presente invención, se utiliza agua pura, preferentemente agua potable, y de manera particularmente preferente agua desionizada, cuya cantidad total se encuentra proporcionada de manera que asciende de 30 a 90 % en peso, y de manera ventajosa de 40 a 60 %
10 en peso, respectivamente en relación con la dispersión acuosa de polímeros. Resulta esencial que en la etapa de polimerización 1, al menos, una cantidad parcial, de manera ventajosa ≥ 25 % en peso, y de manera particularmente ventajosa ≥ 35 % en peso de la cantidad total de agua, se adicione en primer lugar como componente del medio acuoso de polimerización, en el recipiente de polimerización junto con los monómeros B. La cantidad restante de agua que resta eventualmente, se puede agregar en la etapa de polimerización 2 al medio de polimerización de manera discontinua en una o en una pluralidad de fracciones, o de manera continua con caudales que varían o que permanecen estables, particularmente como componente de una emulsión acuosa de monómeros.

15 Como monómeros A se consideran todos aquellos monómeros etilénicamente insaturados que, con 20°C y 1 atm (absoluto) presentan una solubilidad ≥ 200 g, preferentemente ≥ 300 g, y de manera particularmente preferente ≥ 500 g cada 1000 g de agua desionizada. Generalmente, los monómeros A presentan una solubilidad ilimitada con agua desionizada. Como monómeros A se consideran particularmente aquellos monómeros etilénicamente insaturados que presentan, al menos, un grupo ácido, particularmente un grupo ácido carboxílico o ácido sulfónico,
20 un grupo hidroxialquilo, un grupo amido, un grupo etilenurea, un grupo acetoacetoxi. De manera particularmente ventajosa, los monómeros A se seleccionan del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, acrilamida, metacrilamida, N-(2-metacrililoiloxietil) etilenurea (UMA), N-(2-acrililoiloxietil) etilenurea, 2-acetoacetoxi-etil acrilato, 2-acetoacetoxi-etil metacrilato (AAEM), diacetona acrilamida (DAAM), 2-hidroxi-etil acrilato, hidroxipropil acrilato, 2-hidroxi-etil metacrilato e hidroxipropil metacrilato. Se prefieren particularmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, acrilamida y/o AMPS. Naturalmente, los monómeros A comprenden también las sales de metales alcalinos o las sales de amonio de los monómeros mencionados anteriormente, con un grupo ácido, particularmente un grupo de ácido carboxílico o de ácido sulfónico.

Como monómeros B se consideran todos aquellos monómeros etilénicamente insaturados que, con 20°C y 1 atm (absoluto) presentan una solubilidad ≤ 100 g, preferentemente ≤ 60 g, y de manera particularmente preferente ≤ 20 g
30 cada 1000 g de agua desionizada.

Como monómeros B se consideran particularmente los compuestos etilénicamente insaturados que se pueden copolimerizar de manera radical con los monómeros A de una manera simple, como por ejemplo, olefinas, etileno o propileno, monómeros vinilaromáticos como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, o-viniltolueno, haluros de vinilo, como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, éster de alcohol vinílico, y ácidos monocarboxílicos que
35 presentan 1 a 18 átomos C, como vinilacetato, vinilpropionato, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estereato de vinilo, éster de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos insaturados monoetilénicamente α,β que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos C, particularmente como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanos que presentan en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8, y particularmente 1 a 4 átomos C, como particularmente éster de ácido acrílico y de metacrilato de metilo, de etilo, de n-butilo, de
40 isobutilo, de pentilo, de hexilo, heptílico, de octilo, nonílico, decílico y de 2-etilhexilo, dimetilester de ácido fumárico y de ácido maleico o di-n-butilester de dichos ácidos, nitrilos, ácidos carboxílicos insaturados monoetilénicamente α,β , como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico, así como dienos conjugados C₄₋₈, como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados conforman generalmente los monómeros principales que, en relación con la cantidad total de monómeros B, conforman una fracción ≥ 80 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso, y de manera particularmente preferente ≥ 95 % en peso, de los monómeros B unidos o incluso la cantidad total.

Los monómeros B, que usualmente incrementan la solidez interna de las películas conformadas en la matriz polimérica, presentan por lo general, al menos, un grupo epoxi o, al menos, dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de ello son dos monómeros que presentan restos de vinilo, dos monómeros que presentan restos de vinilideno, así como dos monómeros que presentan restos de alqueno. Particularmente ventajosos son los diésteres de alcoholes bivalentes con ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados α,β , entre los que se consideran preferentes los ácidos acrílicos y metacrílicos. Ejemplos para esta clase de enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados que presenten monómeros, son los diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como el diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2 - propilenglicol, diacrilato de 1,3- propilenglicol, diacrilato de 1,3- butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2- propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, así como benceno divinílico, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, acrilato de ciclopentadieno, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. Frecuentemente, los monómeros B mencionados anteriormente que se pueden reticular, se pueden utilizar en cantidades ≤ 10 % en

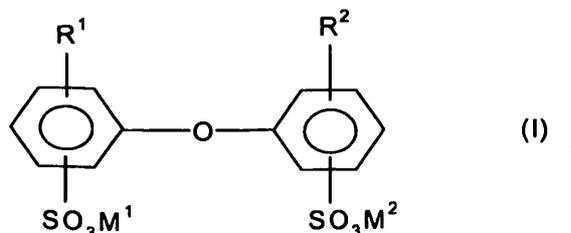
peso, sin embargo, preferentemente en cantidades $\leq 5\%$ en peso, respectivamente en relación con la cantidad total de monómeros B. Sin embargo, generalmente no se utilizan ninguna de estas clases de monómeros B que se pueden mezclar.

De manera ventajosa, como monómeros B se utilizan aquellas mezclas de monómeros que contienen

- 5 - 50 a 100 % en peso de éster de ácido acrílico y/o metacrílico, con alcoholes que presentan de 1 a 12 átomos C y/o estireno, o
- 50 a 100 % en peso de estireno y butadieno, o
- 50 a 100 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
- 40 a 100 % en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno.
- 10 De manera particularmente ventajosa, los monómeros B se seleccionan del grupo que comprende metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, ter-butilacrilato, 2-etilhexil acrilato, 2-propilheptil acrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-butil metacrilato, ter-butil metacrilato, 2-etilhexil metacrilato, 2-propilheptil metacrilato, estireno, viniltolueno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-n-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.
- 15 Para la preparación de la dispersión acuosa de polímeros utilizada conforme a la presente invención, se utilizan 0,1 a 10 % en peso, de manera ventajosa de 1 a 8 % en peso, y de manera particularmente ventajosa de 2 a 6 % en peso, al menos, de un monómero A, y en correspondencia 90 a 99,9 % en peso, de manera ventajosa de 92 a 99 % en peso, y de manera particularmente ventajosa de 94 a 98 % en peso, al menos, de un monómero B.
- 20 Para la preparación de la dispersión acuosa de polímeros utilizada conforme a la presente invención, se utilizan agentes de dispersión que distribuyen de manera dispersada en el medio acuoso, tanto las gotículas de monómeros como también las partículas de polímeros conformadas, y de esta manera se garantiza la estabilidad de la dispersión acuosa de polímeros generada. Como agentes de dispersión se consideran tanto los coloides protectores utilizados convencionalmente para realizar las polimerizaciones acuosas radicales en emulsión, así como emulsionantes.
- 25 Los coloides protectores apropiados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, polialquilenglicoles, sales de metales alcalinos de ácidos poliacrílicos y de ácidos polimetacrílicos, derivados de gelatina, o ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y/o copolímeros que contienen 4-ácido estirenosulfónico y sus sales de metales alcalinos, aunque también N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que
- 30 contiene grupos de aminas, metacrilatos, acrilamidas y/o copolímeros y homopolímeros que contienen metacrilamidas. Una descripción completa de otros coloides protectores apropiados, se encuentra en la publicación de Houben-Weyl, "Métodos de la química orgánica", tomo XIV/1, Materiales macromoleculares, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.
- 35 Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de coloides protectores y/o de emulsionantes. Generalmente, como agentes de dispersión se utilizan exclusivamente emulsionantes cuyo peso molecular se encuentra convencionalmente por debajo de 1000, en comparación con los coloides protectores. Su naturaleza puede ser tanto aniónica, catiónica o no iónica. Naturalmente, en el caso de utilizar mezclas de sustancias tensoactivas, cada componente individual debe ser compatible con los demás, hecho que se puede comprobar en caso de dudas mediante pocos ensayos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con los
- 40 emulsionantes no iónicos. Lo mismo vale para el caso de los emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos generalmente no resultan compatibles entre sí. Un resumen de emulsionantes apropiados se encuentra en la publicación de Houben-Weyl, "Métodos de la química orgánica", tomo XIV/1, Materiales macromoleculares, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.
- Sin embargo, de manera ventajosa, como agentes de dispersión se utilizan particularmente emulsionantes.
- 45 Los emulsionantes no iónicos usuales son, por ejemplo, monoalquilfenol, dialquilfenol y trialquilfenol etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), así como alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 80, resto alquilo: C₈ a C₃₆). Ejemplos de ello son los productos A de Lutensol® (etoxilados de alcohol graso C₁₂C₁₄, grado de EO: 3 a 8), productos AO de Lutensol® (etoxilados de oxo alcohol C₁₃C₁₅, grado de EO: 3 a 30), productos AT de Lutensol® (etoxilados de alcohol graso C₁₆C₁₈, grado de EO: 11 a 80), productos ON de Lutensol® (etoxilados de oxo alcohol C₁₀, grado de EO: 3 a 11), y productos TO de Lutensol® (etoxilados de oxo alcohol C₁₃, grado de EO: 3 a 20) de la empresa BASF AG.
- 50

Los emulsionantes aniónicos usuales son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos y las sales de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de semiesteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de EO: 4 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈).

- 5 Además, como otros emulsionantes aniónicos se han comprobado como apropiados compuestos de la fórmula general (I)



- 10 en donde R¹ y R² significan átomos de H o alquilo C₄ a C₂₄, y no son simultáneamente átomos H, y M¹ y M² pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones de amonio. En la fórmula general (I), R¹ y R² significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos C, particularmente con 6, 12 y 16 átomos C o hidrógeno, en donde R¹ y R² no son ambos al mismo tiempo átomos H. M¹ y M² son preferentemente sodio, potasio o amonio, en donde se prefiere particularmente el sodio. Resultan particularmente ventajosos los compuestos (I), en los que M¹ y M² son sodio, R¹ es un resto alquilo ramificado con 12 átomos C, y R² es un átomo H o R¹. Frecuentemente se utilizan mezclas técnicas que presentan un fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilizado, como por ejemplo, Dowfax® 2A1 (producto de la empresa Dow Chemical Company). Los compuestos (I) se conocen en general, por ejemplo, de la patente USA 4269749, y se encuentran disponibles en el comercio.

- 20 Los emulsionantes cationactivos apropiados son generalmente sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias que presentan un resto de alquilo C₆ a C₁₈, de alquilarilo, o heterocíclico, así como sales de alcoholamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolio, y sales de óxidos de amina, sales de quinoleinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A modo de ejemplo, se han mencionado el acetato de dodecilamonio o el sulfato correspondiente, los sulfatos o acetatos de los diferentes 2-(N,N, N-trimetilamonio)éster de ácido de parafina etílica, N-sulfato de cetilpiridinio, N-sulfato de laurilpiridinio, así como N-cetil-N,N, N-sulfato de trimetilamonio, N-dodecil-N,N,N-sulfato de trimetilamonio, N-octil-N,N,N-sulfato de trimetilamonio, N,N-distearil-N,N-sulfato de dimetilamonio, así como el agente tensioactivo gemelo N,N f-(laurildimetil)disulfato de etilendiamina, alquil graso-N-sulfato de metilamonio etoxilado, y oleilamina etoxilada (por ejemplo, Uniperol® AC de la empresa BASF AG, aproximadamente 12 unidades de óxido de etileno). Numerosas ejemplos adicionales se encuentran en la publicación de H. Stache, "Libro de bolsillo de agentes tensioactivos", Carl-Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1981, y de McCutcheon's, "Emulsionantes & Detergentes", MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Resulta ventajoso cuando los grupos grupos aniónicos contrarios lo menos nucleófilos posible, como por ejemplo, perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilato, como por ejemplo, acetato, trifluoracetato, tricloracetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónico, como por ejemplo, metilsulfonato, trifluormetilsulfonato y paratoluensulfonato, además tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis[bis(3,5-trifluormetil)fenil]borato, hexafluorofosfato, hexafluoroarseniato o hexafluoroantimonato.

- 35 Los emulsionantes que se utilizan preferentemente como agentes de dispersión, se aplican de manera ventajosa en una cantidad total $\geq 0,1$ y ≤ 10 % en peso, preferentemente $\geq 0,1$ y ≤ 5 % en peso, particularmente $\geq 0,5$ y ≤ 4 % en peso, respectivamente en relación con la cantidad total de monómeros.

- 40 La cantidad total de coloides protectores utilizados adicionalmente como agentes de dispersión o en lugar de los emulsionantes, asciende generalmente a $\geq 0,1$ y ≤ 10 % en peso, y frecuentemente $\geq 0,2$ y ≤ 7 % en peso, respectivamente en relación con la cantidad total de monómeros.

Sin embargo, se prefiere la utilización de emulsionantes no iónicos y/o aniónicos como agentes de dispersión, particularmente se prefieren los emulsionantes aniónicos.

- 45 Para la preparación de la dispersión acuosa de polímeros utilizada conforme a la presente invención, en la etapa de polimerización 1 se adiciona en primer lugar, al menos, una cantidad parcial del agente de dispersión en el medio acuoso de polimerización, junto con la cantidad parcial de monómeros B, y la cantidad restante que resta eventualmente, se adiciona de manera dosificada al medio acuoso de polimerización en la etapa de polimerización 2, de manera discontinua en una o en una pluralidad de fracciones, o de manera continua con caudales que varían o que permanecen estables, particularmente como componente de una emulsión acuosa de monómeros que contiene la cantidad total de monómeros A y la cantidad restante de monómeros B. Además, en la etapa de polimerización 1,

la cantidad de agente dispersante, particularmente de emulsionantes, se selecciona de manera que dicha cantidad sea ≥ 2 mmol, preferentemente ≥ 5 mmol, y de manera particularmente preferente ≥ 10 mmol cada 10 g de monómeros B.

5 La iniciación de la polimerización en emulsión en fase acuosa, iniciada de manera radical, se realiza mediante un iniciador de polimerización radical (iniciador radical). Además, se puede tratar en principio tanto de peróxidos como de compuestos azoicos. Naturalmente, se consideran también los sistemas iniciadores redox. Como peróxidos se pueden utilizar en principio peróxidos inorgánicos, como el peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales de mono- o di-metal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo, sus sales monosódicas y disódicas, de potasio o de amonio u peróxidos orgánicos, como alquil-hidroxi-peróxidos, como por ejemplo, el hidroperóxido de tert-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos dialquílicos o diarílicos, como el peróxido de Di-tert-butilo o di-cumilo. Como compuestos azoicos se utilizan esencialmente 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil valerónitrilo) y 2,2'-azo-bis(amidino propil)dihidrocloruro (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como oxidantes para los sistemas de iniciador redox se consideran esencialmente los peróxidos anteriormente mencionados. Como agentes reductores apropiados pueden utilizarse compuestos sulfúricos con un número de oxidación inferior, como sulfitos alcalinos, por ejemplo, sulfito de potasio y/o de sodio, sulfitos hidrogenados alcalinos, como por ejemplo sulfito hidrogenado de potasio y/o de sodio, bisulfitos de metal alcalino, por ejemplo, metabisulfito de potasio y/o de sodio, formaldehído sulfoxilatos, como por ejemplo, formaldehído sulfoxilato de potasio y/o de sodio, sales alcalinas, especialmente sales de potasio y/o de sodio, ácidos sulfínicos alifáticos y sulfuros hidrogenados de metales alcalinos, como por ejemplo sulfuro hidrogenado de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato de amonio hierro (II), fosfato de hierro (II), endioles, como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico, así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Generalmente, la cantidad de iniciador radical utilizado, en relación con la cantidad total de monómeros, es de 0,01 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 3 % en peso, y de manera particularmente preferente de 0,2 a 1,5 % en peso. Conforme a la presente invención, en la etapa de polimerización 1 la cantidad total del iniciador radical se puede adicionar en primer lugar en el medio acuoso de polimerización, antes de la iniciación de la reacción de polimerización. Sin embargo, también se puede adicionar previamente, de manera eventual, una cantidad parcial del iniciador radical en el medio acuoso de polimerización, antes de la iniciación de la reacción de polimerización en la etapa de polimerización 1, y después bajo las condiciones de polimerización, durante la polimerización en emulsión radical conforma a la presente invención, en la etapa de polimerización 1 y en la etapa de polimerización 2, se puede agregar la cantidad total o bien, la cantidad restante que resta eventualmente, a la velocidad requerida, de manera discontinua en una o en una pluralidad de fracciones, o de manera continua con caudales que varían o que permanecen estables.

35 Como iniciación de la reacción de polimerización se entiende el comienzo de la reacción de polimerización de los monómeros que se encuentran en el medio acuoso de polimerización, mediante la conformación radical del iniciador radical. Además, la iniciación de la reacción de polimerización mediante la adición del iniciador radical en el medio acuoso de polimerización dispuesto en el recipiente de polimerización, se realiza bajo condiciones de polimerización. Sin embargo, en la etapa de polimerización 1 también se puede adicionar una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador radical en el medio acuoso de polimerización que contiene monómeros B adicionados previamente, dispuesto en el recipiente de polimerización, bajo condiciones que no resultan apropiadas para iniciar una reacción de polimerización, por ejemplo, una baja temperatura, y después se pueden preparar las condiciones de polimerización en el medio acuoso de polimerización. Como condiciones de polimerización se entienden en general aquellas temperaturas y presiones bajo las cuales se desarrolla la polimerización en emulsión en fase acuosa, iniciada de manera radical, con una velocidad de polimerización suficiente. Dichas condiciones dependen particularmente del iniciador radical utilizado. De manera ventajosa, la clase y la cantidad de iniciador radical, de temperatura de polimerización y de presión de polimerización, se seleccionan de manera tal que se proporcionen siempre radicales iniciadores suficientes para iniciar o mantener la reacción de polimerización.

50 Como temperatura de reacción para la polimerización radical en emulsión en fase acuosa, se considera el rango completo de 0 a 170 °C. Además, generalmente se aplican temperaturas de 50 a 120 °C, frecuentemente de 60 a 110 °C, y más frecuentemente de 70 a 100 °C. La polimerización radical en emulsión en fase acuosa se puede realizar ante una presión menor, igual o mayor a 1 atm (presión atmosférica), de manera que la temperatura de polimerización excede los 100 °C, y puede ascender hasta los 170 °C. Preferentemente, los monómeros volátiles, como por ejemplo, etileno, butadieno o cloruro de vinilo, se polimerizan bajo una presión elevada. Además, la presión puede adoptar los valores 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bares (absolutos), o valores más elevados. En el caso que se realicen polimerizaciones en emulsión bajo presión negativa, se ajustan presiones de 950 mbar, frecuentemente de 900 mbar, y más frecuentemente 850 mbar (absoluto). De manera ventajosa, la polimerización radical en emulsión en fase acuosa se realiza con 1 atm, con la exclusión de oxígeno, por ejemplo, sometida a una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno o argón.

60 El medio de reacción acuoso puede comprender en principio, en cantidades inferiores (≤ 5 % en peso), también disolventes orgánicos hidrosolubles, como por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, aunque también acetona, etc. Sin embargo, la polimerización radical en emulsión en fase acuosa se realiza preferentemente ante la presencia de esta clase de disolventes.

Además de los componentes mencionados anteriormente, en la polimerización radical en emulsión en fase acuosa, también se pueden utilizar de manera óptima compuestos que confieren cadenas radicales, para reducir o controlar el peso molecular de los polímeros obtenidos mediante la polimerización. Además, se utilizan esencialmente compuestos halógenos alifáticos y/o aralifáticos, como por ejemplo, n-cloruro de butilo, n-bromuro de butilo, n-ioduro de butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, cloruro de carbono (IV), tetrabromo metano, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metilo-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metilo-2-butanotiol, 3-metilo-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metilo-2-pentanotiol, 3-metilo-2-pentanotiol, 4-metilo-2-pentanotiol, 2-metilo-3-pentanotiol, 3-metilo-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etilo-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol, y sus compuestos isoméricos n-undecantiol, y sus compuestos isoméricos n-dodecantiol, sus compuestos isoméricos n-tridecantiol, y sus compuestos isoméricos tioles de sustitución, como por ejemplo, 2-hidroxietantiole, tioles aromáticos, como benzotiol, orto-, meta-, o parametilbenzotiol, así como todos los compuestos de azufre descritos en el manual de polímeros, 3^o edición, 1989, J. Brandrup y E. H. Immergut, John Wiley & Sons, apartado II, páginas 133 a 141, aunque también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, como acetaldehído, propanol y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, como ácido oleico, dienos con enlaces dobles conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que se pueden abstraer fácilmente, como por ejemplo, tolueno. Sin embargo, también se pueden utilizar mezclas con compuestos que confieren cadenas radicales, mencionadas anteriormente, que no se perturban.

En la polimerización radical en emulsión en fase acuosa, la cantidad total opcional utilizada de compuestos que confieren cadenas radicales, en relación con la cantidad total de monómeros, es generalmente $\leq 5\%$ en peso, frecuentemente $\leq 3\%$ en peso, y más frecuentemente $\leq 1\%$ en peso.

Con frecuencia, resulta ventajoso cuando una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto opcional utilizado que confiere cadenas radicales, en la etapa de polimerización 1 se agrega al medio acuoso de polimerización antes de la iniciación de la polimerización radical en emulsión. Sin embargo, resulta particularmente ventajoso cuando una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto opcional utilizado que confiere cadenas de radicales, en la etapa de polimerización 2 se agrega al medio acuoso de polimerización junto con los monómeros A y los monómeros B.

Resulta esencial para la presente invención que en el medio acuoso de polimerización, en la etapa de polimerización 1, en primer lugar sólo se adicione y se polimerice 0,1 a 10 % en peso, de manera ventajosa $\geq 1\%$ y $\geq 8\%$ en peso, y de manera particularmente ventajosa $\geq 2\%$ y $\geq 6\%$ en peso de la cantidad total del, al menos un, monómero B, y a continuación en la etapa de polimerización 2 se adiciona y se polimeriza la cantidad total del, al menos un, monómero A, así como la cantidad restante del, al menos un, monómero B en el medio acuoso de polimerización, bajo las condiciones de polimerización.

Además, la dosificación de la cantidad total de monómeros A y de la cantidad restante de monómeros B, se realiza en la etapa de polimerización 2 de manera discontinua en una o en una pluralidad de fracciones, o de manera continua con caudales que varían o que permanecen estables. Preferentemente, la dosificación de monómeros A y B se realizan de manera continua con caudales que permanecen estables. La cantidad total de monómeros A y la cantidad restante de monómeros B también se pueden dosificar en flujos individuales separados o como una mezcla de monómeros. Preferentemente, la dosificación de la cantidad total de monómeros A y de la cantidad restante de monómeros B, se realiza como una mezcla de monómeros, de manera particularmente ventajosa en forma de una emulsión acuosa de monómeros. Conforme a la presente invención, resulta esencial que también se incluyan variantes del método en las que, en la etapa de polimerización 2, varían las composiciones de los respectivos monómeros A y/o monómeros B, por ejemplo, en un procedimiento de gradientes o en etapas corriente para el experto en el arte. De manera ventajosa, la adición de monómeros A y/o de monómeros B en la etapa de polimerización 2, se realiza generalmente de acuerdo con el procedimiento de gradientes o en etapas, y de manera particularmente ventajosa de acuerdo con el procedimiento en etapas.

De manera particularmente ventajosa, la polimerización radical en emulsión en fase acuosa se realiza de manera tal que los monómeros B en la etapa de polimerización 1 o bien, los monómeros A y B en la etapa de polimerización 2, se transforman hasta lograr una conversión $\geq 95\%$ en peso, de manera ventajosa $\geq 98\%$ en peso, y de manera particularmente ventajosa $\geq 99\%$ en peso. Generalmente, resulta ventajoso cuando la dispersión acuosa de polímeros que se obtiene después de finalizar la etapa de polimerización 2, se somete a un tratamiento posterior para reducir el contenido de monómeros restantes. Además, el tratamiento posterior se puede realizar tanto de manera química, por ejemplo, mediante el completamiento de la reacción de polimerización mediante la utilización de un sistema más efectivo de iniciadores radicales (denominada polimerización posterior) y/o de manera física, por ejemplo, mediante el desprendimiento de la dispersión acuosa de polímeros con vapor de agua o gas inerte.

Los métodos químicos y/o físicos correspondientes, resultan corrientes para el experto en el arte [observar, por ejemplo, EP-A 771 328, DE-A 196 24 299, DE-A 196 21 027, DE-A 197 41 184, DE-A 197 41 187, DE-A 198 05 122, DE-A 198 28 183, DE-A 198 39 199, DE-A 198 40 586 y 198 47 115]. Además, la combinación de un tratamiento

posterior químico y físico, presenta la ventaja de que además de los monómeros etilénicamente insaturados no transformados, también se pueden extraer de la dispersión acuosa de polímeros, otros componentes orgánicos volátiles que interfieran (los denominados VOC [componentes orgánicos volátiles]).

5 Mediante la variación controlada de la clase y cantidad de monómeros A y B, el experto en el arte puede preparar, conforme a la presente invención, dispersiones acuosas de polímeros cuyos polímeros presentan una temperatura de transición vítrea o bien, un punto de fusión en el rango de -60 a 270 °C. Naturalmente, también se pueden preparar polímeros en una pluralidad de etapas o fases, con una pluralidad de temperaturas de transición vítrea. Dependiendo de la finalidad de uso planeada para las dispersiones acuosas de polímeros, se preparan polímeros que presentan, al menos, una fase de polímeros, cuya temperatura de transición vítrea es ≥ -60 y ≤ 10 °C (adhesivos), ≥ 10 y ≤ 100 °C (sustancias aglutinantes para formulaciones de revestimiento) o ≥ 80 °C (película de laca dura).

10 Con la temperatura de transición vítrea T_g , se hace referencia al valor límite de la temperatura de transición vítrea, el cual tiende a un peso molecular en incremento, de acuerdo con la publicación de G. Kanig (Revista de coloides & Revista de polímeros, tomo 190, pág. 1, ecuación 1). La temperatura de transición vítrea o bien, el punto de fusión, se determina de acuerdo con el método DSC (calorimetría diferencial de barrido, 20 K/min, medición media, DIN 53765).

15 De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con la Enciclopedia de Ullmann de química técnica, tomo 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de copolímeros a lo sumo levemente reticulados, vale como aproximación óptima:

$$20 \quad 1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

en donde $x^1, x^2, \dots x^n$ son las fracciones en masa de monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$, son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros conformados respectivamente sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros, se conocen y se indican, por ejemplo, en la enciclopedia de Ullmann de Química industrial, tomo 5, vol. A21, página 169, VCH, Weinheim, 1992; otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de homopolímeros son, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Libro de bolsillo de polímeros, 1º Ed., J. Wiley, Nueva York, 1966; 2º Ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3º Ed. J. Wiley, Nueva York, 1989.

25 Las dispersiones acuosas de polímeros utilizadas conforme a la presente invención, presentan convencionalmente contenidos sólidos de polímeros ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, frecuentemente ≥ 20 y ≤ 65 % en peso, y más frecuentemente ≥ 40 y ≤ 60 % en peso, respectivamente en relación con la composición acuosa de los polímeros.

30 Las dispersiones acuosas de polímeros utilizadas conforme a la presente invención, presentan partículas de polímeros con una distribución reducida de tamaño de partículas, y un diámetro de peso medio D_w en el rango ≥ 10 y ≤ 500 nm, preferentemente ≥ 20 y ≤ 200 nm, y de manera particularmente preferente ≥ 30 nm a ≤ 100 nm. La determinación del diámetro de partículas de peso medio, resulta conocida por el experto en el arte, y se realiza, por ejemplo, mediante el método de ultracentrifugación analítica. En esta declaración de patente, por diámetro de partículas de peso medio se entiende el valor D_{w50} de peso medio determinado mediante el método de ultracentrifugación analítica (comp. S. E. Harding y otros, Ultracentrifugación analítica en la ciencia bioquímica y de polímeros, sociedad científica "Royal Society of Chemistry", Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, Análisis de dispersiones de polímeros con un multiplexor AUC de ocho celdas: Distribución del tamaño de partículas con alta resolución y técnicas de gradiente de densidad, W. Machtle, páginas 147 a 175).

35 En la presente declaración de patente, por distribución reducida de tamaño de partículas, se entiende cuando la proporción del diámetro de partículas de peso medio D_{w50} determinado mediante el método de ultracentrifugación analítica, y el diámetro de partículas de peso medio D_{N50} [D_{w50}/D_{N50}] es $\leq 2,0$, preferentemente $\leq 1,5$, y de manera particularmente preferente $\leq 1,2$ ó $\leq 1,1$.

40 Las dispersiones acuosas de polímeros utilizadas conforme a la presente invención, con distribuciones reducidas de tamaño de partículas y diámetros de partículas de peso medio $D_w \leq 100$ nm, presentan una transparencia sorprendentemente elevada, y resultan apropiadas particularmente como sustancias aglutinantes en formulaciones acuosas transparentes para revestimientos de madera. Además, frecuentemente se presentan ventajas, como por ejemplo, una necesidad reducida de espesado para lograr una viscosidad determinada, así como una coloración óptima e intensa utilizando pigmentos colorantes, y una capacidad de penetración óptima de la formulación en la superficie de madera o un "encendido" del veteado de la madera. Además, las dispersiones acuosas de polímeros utilizadas conforme a la presente invención, presentan una filtrabilidad mejorada.

45 La presente invención se explica mediante los ejemplos a continuación que no se deben considerar limitantes.

Ejemplos

a) Preparación de dispersiones acuosas de polímeros

Ejemplo 1 (B1)

5 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos dosificadores y un regulador de temperatura, se han adicionado previamente, ante una temperatura de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo una atmósfera de nitrógeno

307,0 g de agua desionizada y

168,0 g de una solución acuosa de 15% en peso de laurilsulfato de sodio

10 y se ha calentado bajo agitación a 87 °C. Al alcanzar dicha temperatura, se ha adicionado 25 g de metilmetacrilato, y se ha emulsionado durante medio minuto. A continuación, mediante el mantenimiento de la temperatura, se ha adicionado 2,9 g de la adición 3, y se ha polimerizado durante 5 minutos. Después, se ha dosificado de manera continua, la adición 1 que inicia simultáneamente dentro de un periodo de 120 minutos, y de manera paralela, se ha dosificado la cantidad restante de la adición 3 dentro de un periodo de 165 minutos, con caudales que permanecen estables. Después de finalizar la adición 1, se ha dosificado de manera continua la adición 2 dentro de un periodo de 15 45 minutos, con caudales que permanecen estables.

Adición 1 (mezcla homogénea compuesta por):

578,4 g de agua desionizada

34,0 g de una solución acuosa de 15% en peso de laurilsulfato de sodio

492,0 g de n-butilacrilato

20 184,2 g de metilmetacrilato

8,4 g de una solución acuosa de 50 % en peso de acrilamida

7,5 g de ácido metacrílico y

47,1 g de una solución de 25 % en peso de ureidometacrilato en metilmetacrilato^{a)}

Adición 2 (mezcla homogénea compuesta por):

25 118,3 g de agua desionizada

12,0 g de una solución acuosa de 15% en peso de laurilsulfato de sodio

6,8 g de ácido metacrílico

30,1 g de una solución de 25 % en peso de ureidometacrilato en metilmetacrilato^{a)} y

203,1 g de metilmetacrilato

30 Adición 3 (solución homogénea compuesta por):

26,6 g de agua desionizada y

2,0 g de peroxodisulfato de sodio

a) Plex® 6844-O de la empresa Röhm GMBH

35 Después de finalizar las adiciones 2 y 3, se permite que la mezcla de polimerización reaccione posteriormente durante 30 minutos más a 87 °C. A continuación, se han dosificado de manera continua en la mezcla de polimerización, comenzando simultáneamente a través de conductos de admisión separados, 16 g de una solución

acuosa de peróxido de hidrógeno de 5 % en peso, y una solución de 1,4 g de ácido ascórbico y 67 g de agua desionizada, dentro de un periodo de 60 minutos con caudales estables.

5 A continuación, la dispersión acuosa de polímeros obtenida se ha enfriado a temperatura ambiente, se ha neutralizado con 8,4 g de una solución de amoníaco acuosa de 25 % en peso, y se ha filtrado mediante un filtro de 125 μm .

La dispersión acuosa de polímeros obtenida, presenta un contenido de sólidos de 42,2 % en peso. El diámetro de partícula de peso medio de la partícula de polímero ha ascendido a 44 nm; la capacidad de polidispersión D_{W50}/D_{N50} se ha determinado en 1,07. La dispersión acuosa de polímeros diluida con agua desionizada con un contenido de sólidos de 40 % en peso, ha presentado un coeficiente de transparencia del 26 %.

10 El contenido de sólidos se ha determinado en general, en tanto que una cantidad definida de la dispersión acuosa de polímeros (aprox. 1 g) se ha secado en un crisol de aluminio con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm a 140 $^{\circ}\text{C}$, en un armario de secado hasta alcanzar un peso constante. Se han realizado dos mediciones por separado. Los valores indicados en los ejemplos representan respectivamente el valor medio de ambos resultados de medición.

15 La determinación del diámetro de partículas de peso medio, así como de la polidispersión, se realiza en general mediante el método de ultracentrifugación analítica (comp. S. E. Harding y otros, Ultracentrifugación analítica en la ciencia bioquímica y de polímeros, sociedad científica "Royal Society of Chemistry", Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, Análisis de dispersiones de polímeros con un multiplexor AUC de ocho celdas: Distribución del tamaño de partículas con alta resolución y técnicas de gradiente de densidad, W. Machtle, páginas 147 a 175).

20 La transparencia se ha determinado en general mediante una prueba de la dispersión acuosa de polímeros, diluida con agua desionizada con un contenido de sólidos de polímeros del 40 % en peso, mediante un espectrofotómetro DR/2010 de la empresa Hach, Alemania.

Ejemplo comparativo 1 (V1)

25 La preparación del ejemplo comparativo 1 se ha realizado de manera análoga a la preparación del ejemplo 1, con la diferencia de que la cantidad de agua en el recipiente ha ascendido a 287,0 g en lugar de 307,0 g, la cantidad de agua en la adición 1 ha ascendido a 599,4 g en lugar de 578,4 g, la cantidad de metilmetacrilato en la adición 1 ha ascendido a 209,2 g en lugar de 184,2 g, y se ha adicionado en primer lugar 46 g de la adición 1 obtenida de esta manera, en lugar de 25 g de metilmetacrilato puro.

30 La dispersión acuosa de polímeros obtenida, ha presentado un contenido de sólidos de 42,3 % en peso. El diámetro de partícula de peso medio de la partícula de polímero ha ascendido a 42 nm; la capacidad de polidispersión D_{W50}/D_{N50} se ha determinado en 1,11. La dispersión acuosa de polímeros diluida con agua desionizada, ha presentado un coeficiente de transparencia del 11 %.

Ejemplo 2 (B2)

35 La preparación del ejemplo 2 se ha realizado de manera análoga al ejemplo 1, con la diferencia de que se han adicionado en primer lugar:

304,7 g de agua desionizada y

50,0 g de una solución acuosa de 15% en peso de laurilsulfato de sodio

y se han calentado bajo agitación a 87 $^{\circ}\text{C}$, y al alcanzar dicha temperatura, se ha adicionado 25 g de metilmetacrilato, y se ha emulsionado durante medio minuto, y como

40 Adición 1 (mezcla homogénea compuesta por):

736,3 g de agua desionizada

46,0 g de una solución acuosa de 15% en peso de laurilsulfato de sodio

8,2 g de una solución acuosa de 50 % en peso de acrilamida

14,6 g de ácido acrílico

77,2 g de una solución de 25 % en peso de ureidometacrilato en metilmetacrilato

471,2 g de metilmetacrilato y

407,9 g de 2-etilhexil acrilato

se han dosificado de manera continua dentro de un periodo de 165 minutos con un caudal estable.

- 5 La dispersión acuosa de polímeros obtenida, ha presentado un contenido de sólidos de 45,2 % en peso. El diámetro de partícula de peso medio de la partícula de polímero ha ascendido a 57 nm; la capacidad de polidispersión D_{W50}/D_{N50} se ha determinado en 1,09. La dispersión acuosa de polímeros diluida con agua desionizada, ha presentado un coeficiente de transparencia del 12 %.

Ejemplo comparativo 2 (V2)

- 10 La preparación del ejemplo comparativo 2 se ha realizado de manera análoga al ejemplo 2, con la diferencia de que se ha añadido en primer lugar 42,5 g de la adición 1 en lugar de 25 g de metilmetacrilato, y en la adición 1 se ha introducido 496,2 g de metilmetacrilato, en lugar de 471,2 g.

- 15 La dispersión acuosa de polímeros obtenida, ha presentado un contenido de sólidos de 45,2 % en peso. El diámetro de partícula de peso medio de la partícula de polímero ha ascendido a 62 nm; la capacidad de polidispersión D_{W50}/D_{N50} se ha determinado en 1,20. La dispersión acuosa de polímeros diluida con agua desionizada, ha presentado un coeficiente de transparencia de sólo el 2 %.

Ejemplo 3 (B3)

En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos dosificadores y un regulador de temperatura, con una temperatura ambiente y bajo una atmósfera de nitrógeno, se han adicionado

- 20 593,0 g de agua desionizada y

117,0 g de una solución acuosa de 15% en peso de laurilsulfato de sodio

- 25 y se ha calentado bajo agitación a 82 °C. Al alcanzar dicha temperatura, se ha adicionado 35 g de n-butilacrilato, y se ha emulsionado durante medio minuto. A continuación, manteniendo la temperatura, se ha adicionado 40 g de una solución acuosa de 7 % en peso de persulfato de sodio, y se ha polimerizado durante 5 minutos. A continuación, se ha dosificado de manera continua la adición 1 dentro de un periodo de 120 minutos, con un caudal estable. Después de finalizar la adición 1, se ha dosificado de manera continua la adición 2 dentro de un periodo de 45 minutos, con caudales que permanecen estables.

Adición 1 (mezcla homogénea compuesta por):

623,8 g de agua desionizada

- 30 23,3 g de una solución acuosa de 15% en peso de laurilsulfato de sodio

10,9 g de una solución acuosa de 50 % en peso de acrilamida

9,8 g de ácido metacrílico

339,0 g de metilmetacrilato y

661,0 g de n-butilacrilato

- 35 y como

Adición 2 (mezcla homogénea compuesta por):

152,9 g de agua desionizada

8,4 g de una solución acuosa de 15% en peso de laurilsulfato de sodio

99,3 g de una solución acuosa de 50 % en peso de acrilamida

14,0 g de ácido metacrílico y

332,0 g de metilmetacrilato

5 Después de finalizar las adiciones, se permite que la mezcla de polimerización reaccione posteriormente durante 30 minutos más a 82 °C. A continuación, se han dosificado de manera continua en la mezcla de polimerización, comenzando simultáneamente a través de conductos de admisión separados, 22,4 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno de 5 % en peso, y una solución de 2,0 g de ácido ascórbico y 93,8 g de agua desionizada, dentro de un periodo de 60 minutos con caudales estables.

10 A continuación, la dispersión acuosa de polímeros obtenida se ha enfriado a temperatura ambiente, se ha neutralizado con 9,5 g de una solución de amoníaco acuosa de 25 % en peso, y se filtra mediante un filtro de 125 µm.

15 La dispersión acuosa de polímeros obtenida, ha presentado un contenido de sólidos de 43,1 % en peso. El diámetro de partícula de peso medio de la partícula de polímero ha ascendido a 44 nm; la capacidad de polidispersión D_{W50}/D_{N50} se ha determinado en 1,08. La dispersión acuosa de polímeros diluida con agua desionizada, ha presentado un coeficiente de transparencia del 33 %.

Ejemplo comparativo 3 (V3)

20 La preparación del ejemplo comparativo 3 se ha realizado de manera análoga a la preparación del ejemplo 3, con la diferencia de que la cantidad de agua en el recipiente ha ascendido a 570,6 g en lugar de 593,0 g, la cantidad de agua en la adición 1 ha ascendido a 646,2 g en lugar de 623,8 g, la cantidad de n-butilacrilato en la adición 1 ha ascendido a 696,0 g en lugar de 661,0 g, y se ha adicionado 57,5 g de la adición 1 obtenida de esta manera, en lugar de 35 g de n-butilacrilato puro.

25 La dispersión acuosa de polímeros obtenida, ha presentado un contenido de sólidos de 42,6 % en peso. El diámetro de partícula de peso medio de la partícula de polímero ha ascendido a 45 nm; la capacidad de polidispersión D_{W50}/D_{N50} se ha determinado en 1,12. La dispersión acuosa de polímeros diluida con agua desionizada, ha presentado un coeficiente de transparencia del 15 %.

b) Pruebas de aplicación técnica

30 Las dispersiones acuosas de polímeros se han diluido con agua desionizada, en un contenido de sólidos de 37,5 % en peso. Cada 163 g de dichas dispersiones acuosas de polímeros diluidas, ante una temperatura ambiente, como sustancias aglutinantes para una formulación de barniz en bruto para pintar, se han adicionado y mezclado de manera homogénea los siguientes componentes:

22,4 g de agua desionizada

2,0 g de Mergal® S 96 (fungicida de la empresa Troy Chemie GmbH)

0,2 g de AMP® 90 (agente neutralizador de la empresa Angus Chemical Company)

0,2 g de Silikontensid® Byk 346 (agente tensioactivo de la empresa Byk-Chemie GmbH)

35 0,4 g de Tego Foamex® 810 (antiespumante de la empresa Tego Chemie Service GmbH)

1,0 g de Coatex® BR 100 P (agente espesante de la empresa Cognis Deutschland GmbH & Co KG)

6,0 g de Luconyl® amarillo líquido (pigmento de la empresa BASF AG)

5,0 g de Texanol® (disolvente de la empresa Eastman Deutschland)

40 Los barnices para pintar obtenidos, se han aplicado a temperatura ambiente, con un dispositivo para la fijación de colorante con 300 µm de anchura de ranura, de manera homogénea y uniforme sobre una superficie sin tratar de 15 cm x 7 cm de una tablilla de madera de pino (grosor: 0,5 cm), que ha sido lijada previamente. Las tablas barnizadas obtenidas de esta manera, se han secado a continuación durante 24 horas en un ambiente climatizado a 23 °C y con 50 % de humedad atmosférica relativa. Los barnices para pintar aplicados sobre las superficies de madera, se han evaluado visualmente en el estado húmedo y en el estado seco, en relación con la intensidad y el brillo del color.

ES 2 392 571 T3

Además, se ha realizado una evaluación de acuerdo con el sistema de notas escolares, en donde 1 se considera muy bueno, 2 se considera bueno, 3 se considera satisfactorio, 4 suficiente y 5 insuficiente. Los resultados obtenidos en las mediciones individuales, se indican en la tabla a continuación:

Ejemplo	B1	V1	B2	V2	B3	V3
Intensidad del color húmedo	1-2	3-4	3	4-5	1	3
Brillo del color húmedo	1-2	4	3-4	5	1	3
Intensidad del color seco	1-2	2	1-2	2	1-2	1-2
Brillo del color seco	1-2	2	2	2	1-2	2
Comentario (capa húmeda)	Claro incoloro	Matiz amarillo opaco	Claro incoloro	Estrías opaco	Claro incoloro	Matiz amarillo opaco

- 5 A partir de los resultados, resulta evidente que la intensidad y el brillo del color de los barnices que se han fabricado utilizando las dispersiones acuosas de polímeros conforme a la presente invención, se han evaluado de una manera notablemente mejor particularmente en el estado húmedo.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Utilización de una dispersión acuosa de polímeros con una distribución de tamaño de partículas, y un diámetro de partículas ≤ 100 nm de peso medio, en donde como una distribución reducida de tamaño de partículas se entiende cuando la proporción del diámetro de partículas D_{W50} de peso medio determinado de acuerdo con el método de ultracentrifugación analítica, y el diámetro de partículas $D_{N50} \leq 2,0$ de número medio, preparada mediante la polimerización en emulsión en fase acuosa iniciada de manera radical, de monómeros etilénicamente insaturados, ante la presencia de, al menos, un agente de dispersión y, al menos, un iniciador radical, en donde para la polimerización en emulsión se utiliza
- 10 0,1 a 10 % en peso, al menos, de un monómero etilénicamente insaturado, con una solubilidad ≥ 200 g cada 1000 g de agua desionizada a 20 °C y 1 atm (absoluto) [monómero A], y
- 90 a 99,9 % en peso, al menos, de un monómero etilénicamente insaturado, con una solubilidad ≤ 100 g cada 1000 g de agua desionizada a 20 °C y 1 atm (absoluto) [monómero B]
- y los monómeros A y B se adicionan hasta el 100 % en peso, en donde en un medio de polimerización acuoso, en primer lugar, sólo se adiciona y se polimeriza
- 15 0,1 a 10 % en peso de la cantidad total del, al menos un, monómero B (etapa de polimerización 1)
- y a continuación se adiciona al medio acuoso de polimerización la cantidad total del, al menos un, monómero A, así como la cantidad restante del, al menos un, monómero B, bajo las condiciones de polimerización y se polimerizan (etapa de polimerización 2), como sustancia aglutinante en formulaciones acuosas transparentes para revestimientos de madera.
- 20 **2.** Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los monómeros A y B se adicionan continuamente de manera dosificada en la etapa de polimerización 2.
- 3.** Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, en donde los monómeros A y B se adicionan de manera dosificada en la etapa de polimerización 2 como una mezcla de monómeros.
- 25 **4.** Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en la etapa de polimerización 1 se adiciona en primer lugar y se polimeriza ≥ 1 y ≤ 8 % en peso de la cantidad total del, al menos un, monómero B.
- 5.** Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en la etapa de polimerización 1, la cantidad de agente de dispersión es ≥ 2 mmol cada 10 g de monómero B.
- 30 **6.** Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los monómeros A se seleccionan del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilamida, metacrilamida, N-(2-metacrililoietil) etilenoamina, N-(2-acrililoietil) etilenoamina, 2-acetoacetoxi-etil acrilato, 2-acetoacetoxi-etil metacrilato, diacetona acrilamida, 2-hidroxi-etil acrilato, hidroxi-propil acrilato, 2-hidroxi-etil metacrilato e hidroxi-propil metacrilato.
- 35 **7.** Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los monómeros B se seleccionan del grupo que comprende metilacrilato, etilacrilato, n-butylacrilato, ter-butylacrilato, 2-etilhexil acrilato, 2-propilheptil acrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-butyl metacrilato, ter-butyl metacrilato, 2-etilhexil metacrilato, 2-propilheptil metacrilato, estireno, viniltolueno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-n-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.
- 8.** Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde como agente de dispersión se utilizan emulsionantes.
- 40 **9.** Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde como agente de dispersión se utilizan emulsionantes no iónicos y/o aniónicos.
- 10.** Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la adición de monómeros A y/o de monómeros B se realiza en la etapa de polimerización 2, de acuerdo con un procedimiento de gradientes o en etapas.