

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 399**

51 Int. Cl.:

**C08F 285/00** (2006.01)

**C08F 2/22** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2011** **E 11002327 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013** **EP 2511312**

54 Título: **Procedimiento para preparar una emulsión que contiene partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.07.2013**

73 Titular/es:

**ORGANIK KIMYA SANAYI VE TIC. A.S. (100.0%)**  
**Organik Building Mimarsinan Mah Cendere Yolu**  
**No: 146**  
**34075 Kemerburgaz/Eyup Istanbul, TR**

72 Inventor/es:

**PEREZ, GUILLERMO y**  
**ALTINOK, SIBEL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 412 399 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 preparar una emulsión que contiene partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una emulsión que contiene partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza que, cuando se secan, contienen un microhueco que causa opacidad en las composiciones en las que están contenidas. Las partículas pueden servir como agentes aglutinantes u opacificantes en pinturas, composiciones de revestimiento, impregnación y moldeo principalmente, también extendido a revestimientos para papel y hasta cierto punto en cuero, tejidos y materiales de construcción basados en agua.

La patente de EE.UU. 4.594.363 describe un procedimiento para preparar partículas poliméricas de núcleo-vaina que contienen huecos, siendo dichas partículas útiles para opacificar, que comprende (A) polimerización en emulsión de un núcleo a partir de un sistema monomérico de núcleo comprendido de al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene funcionalidad ácida; (B) encapsular dicho núcleo con una vaina dura polimerizando en emulsión un sistema monomérico de vaina en presencia de dicho núcleo, permitiendo dicha vaina la penetración de bases fijas o permanentes; y (C) hinchar a temperatura elevada las partículas poliméricas de núcleo-vaina resultantes con base fija o permanente para producir una dispersión de partículas que, cuando se secan, contienen un microhueco que causa opacidad en las composiciones en las que están contenidas, a condición de que (1) dicha vaina comprenda al menos aproximadamente 1% de monómero funcional ácido o bien (2) dicho hinchamiento tenga lugar en presencia de disolvente.

La patente de EE.UU. 4.920.160 describe el uso de bases fijas como hidróxido de sodio y de potasio, pero difiere de la patente de EE.UU. 4.594.363 en que ni se necesita ácido en las etapas de vaina/corteza, ni disolvente para ayudar al hinchamiento del núcleo.

El salto más extenso de la tecnología en dicho campo de partículas poliméricas opacificantes de núcleo-vaina se refleja en la patente de EE.UU. 6.020.435. Las partículas poliméricas opacificantes descritas en la misma exhiben valores de opacidad mucho más altos (en aproximadamente 8-10) que los que resultan del procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 4.594.363 (en aproximadamente 1-3). El procedimiento de la patente de EE.UU. 6.020.435 provoca una mayor disminución en los radicales libres contenidos en el medio antes de que las adiciones de hinchamiento se realicen, siendo obtenida dicha disminución mediante la adición de una cantidad eficaz de inhibidores de polimerización tales como N,N-dietilhidroxilamina, N-nitrosodifenilamina, 2,4-dinitrofenilhidrazina, p-fenilendiamina, fenatiazina, alocimeno, fosfito de trietilo, 4-nitrosfenol, 2-nitrofenol, p-aminofenol, 4-hidroxi-TEMPO (también conocido como 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi, radical libre), hidroquinona, p-metoxihidroquinona, terc-butil-p-hidroquinona, 2,5-di-terc-butil-p-hidroquinona, 1,4-naftalenodiol, 4-terc-butil-catecol, sulfato de cobre, nitrato de cobre, cresol y fenol. Casi todos los ejemplos dados en la patente de EE.UU. 6.020.435 usan 4HT (4-hidroxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi), un radical vivo sofisticado, aunque un material sólido estable cuando se almacena a temperaturas por debajo de 5-8 °C.

Aparte de la toxicidad e incluso los riesgos mutagénicos implicados cuando se usan esos productos químicos, todos ellos son materiales bastante caros. Además, el uso de tales inhibidores de polimerización como el 4-hidroxi-TEMPO requiere operaciones manuales indeseadas, que incluyen la preparación de una disolución fresca del material inhibidor sólido disolviendo manualmente el material y vertiéndolo en el recipiente de reacción. Por lo tanto, los altos valores de opacidad de las partículas opacificantes resultantes se obtienen a cuenta de usar compuestos químicos complejos, tóxicos, caros, y operaciones indeseadas aparte del recipiente de reacción real.

Es por lo tanto un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar partículas poliméricas opacificantes de núcleo-vaina-corteza que tienen al menos los mismos o comparables rendimientos que las partículas descritas por el procedimiento de la patente de EE.UU. 6.020.435, en particular valores de opacidad similares, en el que esas partículas no deben tener los problemas de olor asociados con el uso de agentes de hinchamiento básicos volátiles, se deben obtener sin usar tales compuestos químicos complejos, tóxicos, caros, en particular sin tales inhibidores de polimerización, y son obtenibles de una manera más segura y mucho más eficaz y por tanto más barata que las de la patente de EE.UU. 6.020.435.

Este objeto y otros que se harán evidentes a partir de la siguiente descripción son conseguidos por la presente invención, que se refiere a un procedimiento para preparar una emulsión que contiene partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza que, cuando se secan, contienen un microhueco que causa opacidad en las composiciones en las que están contenidas, sin usar ningún inhibidor de polimerización o eliminador, es decir, excluyendo el uso de cualesquiera inhibidores de polimerización o eliminadores, siendo dichas partículas útiles como agentes opacificantes, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(i) polimerizar en emulsión un núcleo (A) a partir de un sistema monomérico de núcleo que comprende, como unidades polimerizadas, de 5 a 100 por ciento en peso, basado en el peso del núcleo, de monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, y de 0 a 95 por ciento en peso, basado en el peso del núcleo, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico;

(ii) encapsular dicho núcleo (A) con una capa (B) polimérica de vaina polimerizando en emulsión un sistema (E1) monomérico de vaina que comprende, como unidades polimerizadas, al menos 20% en peso, preferiblemente al

menos 40% en peso, de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo, al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 40% en peso, de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófobo, y 1% a 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, cada uno basado en el peso total de la capa polimérica de vaina, en presencia de dicho núcleo, permitiendo dicha vaina la penetración de bases volátiles, fijas o permanentes;

(iii) encapsular dichas partículas de núcleo-vaina con una corteza (C) polimérica polimerizando en emulsión un sistema (E2) monomérico de corteza que comprende, como unidades polimerizadas, de 1 a 10 por ciento en peso de monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, y de 90 a 99 por ciento en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico, cada uno basado en el peso total de la corteza polimérica;

(iv) neutralizar e hinchar a temperatura elevada las partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza resultantes con una base volátil, fija o permanente, teniendo lugar dicho hinchamiento en presencia de un sistema monómero-disolvente que comprende entre 5-50% en peso del al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico de dicho sistema (E2) monomérico de corteza, actuando dicho monómero como disolvente, que, a su vez, ayuda en la penetración de la base a través de las capas poliméricas creadas hacia el núcleo, en donde dicho sistema monómero-disolvente puede ser añadido antes, después o durante la adición de la base, y

(v) después de la etapa de hinchamiento, reducir el nivel de dicho al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico de dicho sistema monómero-disolvente en la etapa (iv) polimerizando el monómero hasta menos que 10.000 ppm, basado en sólidos poliméricos, para producir una emulsión de partículas que, cuando se secan, contienen un microhueco que causa opacidad en las composiciones que las contienen,

en donde un catalizador de polimerización soluble en agua en una cantidad total de 0,05 a 0,45% en peso, basado en la cantidad total de monómeros en E1 más E2, es alimentado en paralelo con el sistema E1 monomérico de vaina en el reactor de polimerización o bien es alimentado en el reactor de polimerización justo antes de que empiece la polimerización en emulsión de E1 en la etapa (ii).

La presente invención se refiere además a una emulsión que contiene dichas partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza obtenidas por el procedimiento anterior, y a partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza que contienen huecos, obtenidas secando al menos parcialmente dicha emulsión. Las partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza hinchadas contienen huecos que, cuando las partículas están en la forma de una emulsión acuosa, están llenos de agua líquida. Con el secado los huecos se llenan de aire, confiriendo así a las partículas sus propiedades opacificantes.

La principal reacción de polimerización según la presente invención reside en encapsular el polímero del núcleo (o semilla), ácido, hinchable con álcali, con una vaina que sirve como un puente para encapsular adicionalmente dicho núcleo-vaina con una corteza. De acuerdo con la presente invención, un catalizador, dentro de ciertos límites adaptados, es dosificado junto con el sistema E1 monomérico de vaina o disparado justo antes de que se inicie la adición de E1, y ese catalizador es el único catalizador presente en la reacción de los sistemas monoméricos E1 y E2, sin que se añada o dispare ningún catalizador adicional en ningún momento de la reacción después de que se haya añadido el catalizador. Por tanto, no se añaden inhibidores o eliminadores en ningún momento de la reacción entera de principio a fin. Hasta ese punto, hacer reaccionar o no dicho al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico de dicho sistema monómero-disolvente en la etapa (iv), preferiblemente monómero de estireno, que ha actuado como disolvente en la etapa de hinchamiento, no es una parte fundamental del procedimiento para preparar las partículas poliméricas como tales.

Si el procedimiento de polimerización se ejecuta según la presente invención, después de que los sistemas monoméricos E1 (vaina) y E2 (corteza) han sido polimerizados dentro de los intervalos dados, entonces tanto el sistema monómero-disolvente, preferiblemente monómero de estireno, como el agente de neutralización e hinchamiento (preferiblemente NaOH, KOH) están presentes juntos para realizar el hinchamiento de las partículas neutralizando el núcleo. Si uno de ellos no está presente, no tiene lugar el hinchamiento y, por consiguiente, no se desarrollan propiedades opacificantes. Pero si ambos están presentes, la corteza se hace permeable a la base, que se puede difundir a través de la corteza y la vaina, neutralizando el núcleo, provocando su expansión, y por tanto las partículas se hinchan. Como se mencionó, en la etapa (iv) el sistema monómero-disolvente se puede añadir antes, después o durante la adición de la base.

Usualmente, las partículas hinchadas tienen un diámetro de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 1000 nm, dependiendo de la aplicación pretendida (pinturas, papel, etc.). Cuando se usa como agente opacificante para pinturas, se prefieren diámetros de aproximadamente 300 nm a 500 nm. Si este producto se seca, el agua se evaporará, como también lo hará el monómero libre del sistema monómero-disolvente, preferiblemente monómero de estireno, y se obtiene un agente opacificante que tiene todas las propiedades deseadas. Cuando no se realiza la etapa (v) anterior, el producto huele al monómero, es decir, estireno, lo que por supuesto no se desea. Por lo tanto, en la etapa (v) al final del procedimiento, el monómero libre que "huele" es retirado por polimerización. Por lo tanto, cuando se establecen los límites para las cantidades de catalizador, cantidades de tensioactivo, relación núcleo a corteza, nivel de monómero ácido funcional, etc., se refiere siempre a estas cantidades como porcentaje sobre los

monómeros en los sistemas monoméricos E1 + E2, o, en otras palabras, “basado en los monómeros (reales) a ser polimerizados” (es decir, los monómeros presentes en E1 + E2).

El procedimiento de la presente invención difiere del de la patente de EE.UU. 4.594.363 al menos en los siguientes puntos:

- 5           – la cantidad total de catalizador de polimerización soluble en agua está en el intervalo de 0,05 a 0,45% en peso, basado en la cantidad total de monómeros en E1 más E2, siendo el catalizador alimentado en paralelo con el sistema E1 monomérico de vaina en el reactor de polimerización, o bien es alimentado en el reactor de polimerización justo antes de que se inicie la polimerización en emulsión de E1 en la etapa (ii), mientras que la patente de EE.UU. 4.594.363 usa en los Ejemplos 2A a 3E cantidades de catalizador de 1,42% en peso, calculado como porcentaje sobre los monómeros a ser polimerizados, y el catalizador también se dosifica con el suministro de monómero de corteza;
- 10           – el sistema monomérico de vaina de la patente de EE.UU. 4.594.363 no proporciona obligatoriamente que comprende, como unidades polimerizadas, al menos 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo, al menos 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófobo, y 1% a 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, cada uno basado en el peso total de la capa polimérica de vaina; por el contrario, se adopta un sistema de 20% en peso de (met)acrilato de butilo, 80% en peso de (met)acrilato de metilo más ácido;
- 15           – el sistema monomérico de corteza (E2) para constituir la corteza polimérica (C) comprende obligatoriamente monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, mientras que ninguno de los Ejemplos de la patente de EE.UU. 4.594.363 lo hace;
- 20           – el procedimiento de la presente invención proporciona partículas opacificantes con altos valores de opacidad de entre 8 y 10, mientras que las partículas obtenidas por la patente de EE.UU. 4.594.363 muestran valores de opacidad mucho más bajos, es decir, entre 1 y 3.

25           Perfeccionando ciertos parámetros de proceso, el procedimiento de la presente invención es capaz de producir polímeros en emulsión multifase hinchados que tienen valores de opacidad mucho más altos que los obtenidos por el procedimiento de la patente de EE.UU. 4.594.363.

El procedimiento de la presente invención difiere del de la patente de EE.UU. 6.020.435 al menos en los siguientes puntos:

- no se usa en absoluto ningún inhibidor de polimerización o eliminador;
- 30           – la cantidad total de catalizador de polimerización soluble en agua está en el intervalo de 0,05 a 0,45% en peso, basado en la cantidad total de monómeros en E1 más E2, siendo el catalizador alimentado en paralelo con el sistema E1 monomérico de vaina en el reactor de polimerización, o bien es alimentado en el reactor de polimerización justo antes de que se inicie la polimerización en emulsión de E1 en la etapa (ii), mientras que la patente de EE.UU. 6.020.435 usa en los Ejemplos 17 a 49 cantidades de catalizador entre 0,64 y 1,33% en peso, calculado como porcentaje sobre los monómeros a ser polimerizados, y el catalizador también se dosifica con el suministro del monómero de corteza;
- 35           – el sistema monomérico de vaina de la patente de EE.UU. 6.020.435 no proporciona obligatoriamente que comprende, como unidades polimerizadas, al menos 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo, al menos 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófobo, y 1% a 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, cada uno basado en el peso total de la capa polimérica de vaina; por el contrario, se adopta un sistema de 9% en peso de (met)acrilato de butilo, 89% en peso de (met)acrilato de metilo más 2% en peso de ácido (met)acrílico;
- 40           – el sistema monomérico de corteza (E2) para constituir la corteza polimérica (C) comprende obligatoriamente monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, mientras que ninguno de los Ejemplos de la patente de EE.UU. 6.020.435 lo hace;
- 45           – el sistema monomérico de corteza (E2) para constituir la corteza polimérica (C) comprende obligatoriamente monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, mientras que ninguno de los Ejemplos de la patente de EE.UU. 6.020.435 lo hace;

50           Perfeccionando ciertos parámetros de proceso, el procedimiento de la presente invención es capaz de producir polímeros en emulsión multifase hinchados que tienen valores de opacidad tan altos como los obtenidos por el procedimiento de la patente de EE.UU. 6.020.435, evitando sin embargo el uso de compuestos químicos complejos, tóxicos, caros, en particular no usando ningún inhibidor de polimerización ni eliminador. El procedimiento global de la presente invención es mucho más eficaz y más barato que el de la patente de EE.UU. 6.020.435.

“Polímero de emulsión”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero insoluble en agua que se prepara por técnicas de polimerización en emulsión.

“Emulsión de polímero”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a una composición acuosa que tiene

partículas poliméricas discretas, insolubles en agua, dispersadas en la misma.

Como se emplea en la presente memoria, acrilato y metacrilato son referidos como "(met)acrilato", ácido acrílico y ácido metacrílico son referidos como "ácido (met)acrílico".

5 Las fases de las partículas poliméricas multifase de la presente invención incluyen polímero de fase de núcleo (A), polímero de fase de vaina (B), y polímero de fase de corteza (C). El núcleo, la vaina y la corteza pueden estar comprendidos ellos mismos de una o más que una fase. El núcleo de los polímeros multifase de la presente invención son polímeros de emulsión que comprenden, como unidades polimerizadas, de 5 a 100 por ciento en peso, basado en el peso del núcleo, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, y de 0 a 95 por ciento en peso, basado en el peso del polímero de la fase de núcleo, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico.

10 Los núcleos que contienen al menos cinco por ciento en peso, basado en el peso total del polímero del núcleo, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida darán como resultado generalmente un grado adecuado de hinchamiento. Preferiblemente, el núcleo comprende, como unidades polimerizadas, un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida a un nivel de entre 5 y 100, más preferiblemente, de 20 a 60, y lo más preferiblemente, de 30 a 50 por ciento en peso basado en el peso total del núcleo. El polímero hidrófilo del núcleo se puede preparar en una única fase o etapa de la polimerización secuencial, o se puede preparar mediante una pluralidad de etapas en secuencia.

15 Los monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófilos que contiene funcionalidad ácida adecuados, útiles para preparar el polímero del núcleo, incluyen monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo ácido carboxílico, que incluye ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido (met)acriloxipropiónico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido o anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, maleato de monometilo, fumarato de monometilo, itaconato de monometilo y similares. Se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

20 Los monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos adecuados para preparar el polímero hidrófilo del núcleo incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno, viniltolueno, etileno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, ésteres de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o alqueno (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de estearilo y similares.

25 En una realización preferida de la invención, el núcleo (A) es polimerizado a partir de un sistema monomérico de núcleo que comprende 30-40% en peso de ácido (met)acrílico y 60-70% en peso de (met)acrilato de metilo.

30 El núcleo, ya se obtenga mediante un procedimiento de etapa única o un procedimiento que implique varias etapas, tiene un tamaño medio de partícula de 50 nm a 300 nm, preferiblemente de 100 nm a 250 nm, diámetro en estado no hinchado. Si el núcleo es obtenido a partir de un polímero semilla, el polímero semilla tiene preferiblemente un tamaño medio de partícula de 30 nm a 100 nm.

35 Las partículas poliméricas multifase de la presente invención contienen una fase intermedia, es decir, una capa polimérica de vaina (B). La capa polimérica de vaina (B) encapsula parcial o totalmente al núcleo (A) y ella misma está encapsulada parcial o totalmente por la corteza (C). La capa polimérica de vaina (B) se prepara realizando una polimerización en emulsión en presencia del núcleo.

40 Los monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófilos que contienen funcionalidad ácida y los monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos útiles para preparar el núcleo son también útiles para preparar la capa polimérica de vaina.

45 Preferiblemente, la capa polimérica de vaina es polimerizada a partir de un sistema (E1) monomérico de vaina que comprende al menos 20% en peso, más preferiblemente al menos 40% en peso, de estireno, al menos 20% en peso, más preferiblemente al menos 40% en peso, de (met)acrilato de metilo, y 1% a 20% en peso de ácido (met)acrílico.

50 Usualmente, el sistema (E1) monomérico de vaina se polimeriza al menos hasta aproximadamente 90% antes de que empiece a ser polimerizado el sistema (E2) monomérico de corteza. La cantidad total de capa (B) polimérica de vaina es, en peso, de 1 a 5 veces el peso del núcleo. La partícula de núcleo-vaina después de la etapa (ii), ya sea obtenida por un procedimiento de fase única o un procedimiento que implique varias fases, tiene usualmente un tamaño medio de partícula de 100 nm a 300 nm, preferiblemente de 150 nm a 250 nm, diámetro en estado no hinchado.

55 La corteza (C) del polímero multifases de esta invención es el producto de polimerizar en emulsión un sistema (E2) monomérico de corteza que comprende, como unidades polimerizadas, de 1 a 10 por ciento en peso de monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, y de 90 a 99 por ciento en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico, cada uno basado en el peso total de la corteza

polimérica.

Los monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos adecuados para el núcleo son también adecuados para la corteza. Se prefiere el estireno. La corteza también contiene, como unidades polimerizadas, de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5 por ciento en peso, basado en el peso de la corteza, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen funcionalidad ácida, que incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido (met)acriloxipropiónico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, maleato de monometilo, fumarato de monometilo, itaconato de monometilo y similares. Se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

La corteza también puede contener opcionalmente menos que 20 por ciento en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 por ciento en peso, basado en el peso total de la corteza, de monómero polietilénicamente insaturado como diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como, por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol y dimetacrilato de trietilenglicol; dimetacrilato de 1,3-glicerol; dimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano; diacrilato de 1,1,1-trimetiloetano; trimetacrilato de pentaeritritol; triacrilato de 1,2,6-hexanotriol; pentametacrilato de sorbitol; metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, crotonato de vinilo, acrilato de vinilo, vinilacetileno, trivinilbenceno, cianurato de dialilo, divinilacetileno, diviniletano, sulfuro de divinilo, éter divinílico, divinilsulfona, dialilcianamida, éter divinílico de etilenglicol, ftalato de dialilo, divinildimetilsilano, éter trivinílico de glicerol, adipato de divinilo; (met)acrilatos de dicitropentenilo; (met)acrilatos de dicitropentenilo; ésteres insaturados de ésteres monodicitropentenílicos de glicol; ésteres alílicos de ácidos mono- y di- carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados que tienen insaturación etilénica terminal, que incluyen metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo y similares.

En una realización preferida de la presente invención, el sistema (E2) monomérico de corteza comprende, como unidades polimerizadas, de 1 a 10 por ciento en peso de ácido (met)acrílico, y de 90 a 99 por ciento en peso de estireno.

La partícula de núcleo-vaina-corteza después de la etapa (iii), ya sea obtenida por un procedimiento de fase única o un procedimiento que implique varias fases, tiene usualmente un tamaño medio de partícula de 250 nm a 1000 nm, diámetro en estado no hinchado. Cuando están destinadas para el uso como agente opacificante para pinturas, es preferible un tamaño medio de partícula de 300 nm a 450 nm.

La presencia del monómero monoetilénicamente insaturado ácido-funcional en la corteza (C) puede servir a varias funciones:

(1) estabilización de la partícula polimérica de emulsión multifases final; y

(2) compatibilizar la corteza con la fase previamente formada de la partícula polimérica de emulsión multifases.

Como se emplea en la presente memoria, el término "polimerizado en emulsión secuencialmente" o "producido en emulsión secuencialmente" se refiere a polímeros (que incluyen homopolímeros y copolímeros) que se preparan en medio acuoso mediante un procedimiento de polimerización en emulsión en presencia de las partículas poliméricas dispersadas de un polímero de emulsión formado previamente, de tal modo que los polímeros de emulsión formados previamente son aumentados en tamaño por deposición sobre los mismos del producto polimerizado en emulsión de uno o más cargas monoméricas sucesivas introducidas en el medio que contiene las partículas dispersadas del polímero de emulsión preformado.

El método de esta invención contempla que el núcleo, la capa polimérica de vaina y/o la corteza se pueden preparar en una única fase o etapa de la polimerización secuencial, o se puede preparar por una pluralidad de etapas en secuencia después de la polimerización.

Según la presente invención, se emplea un catalizador de polimerización soluble en agua en una cantidad total de 0,05 a 0,45% en peso, basado en la cantidad total de monómeros en E1 más E2. Cuando se realiza el procedimiento de la presente invención en una escala industrial, es decir, en reactores con capacidades de aproximadamente 10.000 a 50.000 kg, el catalizador de polimerización soluble en agua se emplea preferiblemente en una cantidad total de 0,10 a 0,30 por ciento en peso, basado en la cantidad total de monómeros en E1 más E2. La razón para esto reside en la eficacia mejorada de tales catalizadores bajo condiciones de planta reales cuando se compara con su empleo bajo condiciones de laboratorio o en plantas piloto.

El catalizador es alimentado en paralelo con el sistema E1 monomérico de vaina en el reactor de polimerización o bien es alimentado en el reactor de polimerización justo antes de que empiece la polimerización en emulsión de E1 en la etapa (ii). El catalizador de polimerización soluble en agua es preferiblemente un iniciador de radicales libres soluble en agua utilizado en la polimerización en emulsión acuosa. Los iniciadores de radicales libres solubles en agua incluyen peróxido de hidrógeno; peróxido de terc-butilo; iniciadores de diazo, como V-50 de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; persulfatos de metales alcalinos tales como persulfato de sodio, de potasio y de litio; persulfato de amonio; y mezclas de tales iniciadores con un agente reductor. Los agentes reductores incluyen: sulfitos, tales como metabisulfito, hidrosulfito e hiposulfito de metales alcalinos; formaldehído sulfoxilato de sodio; y

azúcares reductores tales como ácido ascórbico y ácido isoascórbico.

En la etapa (ii) y/o la etapa (iii) se pueden usar uno o más emulsionantes o tensioactivos no iónicos o aniónicos, solos o bien juntos. Los ejemplos de emulsionantes no iónicos adecuados incluyen terc-octilfenoxietilpoli(39)-etoxietanol, dodeciloxipoli(10)etoxietanol, nonilfenoxietil-poli(40)etoxietanol, poli(monooleato de etilenglicol) 2000, aceite de ricino etoxilado, alquilésteres y alcoxiatos fluorados, monolaurato de polioxiethylensorbitán (20), monococoato de sacarosa, di(2-butil)fenoxipoli(20)etoxietanol, copolímero de injerto de hidroxietilcelulosa-poli(acrilato de butilo), copolímero de injerto de dimetilsilicona y poli(óxido de alquileo), copolímero de bloques de poli(óxido de etileno)poli(acrilato de butilo), copolímeros de bloques de óxido de propileno y óxido de etileno, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol etoxilado con 30 moles de óxido de etileno, N-polioxiethylen(20)lauramida, N-lauril-N-polioxiethylen(3)amina y dodeciltioéter de poli(10)etilenglicol. Los ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados incluyen laurilsulfato de sodio, dodecilbencenosulfonato de sodio, estearato de potasio, dioctilsulfosuccinato de sodio, dodecildifenilóxidosulfonato de sodio, sal de amonio de sulfato de nonilfenoxietilpoli(1)etoxietilo, estirenosulfonato de sodio, dodecilalilsulfosuccinato de sodio, ácido graso del aceite de linaza, sales de sodio o de amonio de ésteres de fosfato de nonilfenol etoxilado, octoxinol-3-sulfonato de sodio, cocoilsarcocinato de sodio, 1-alcoxi-2-hidroxipropilsulfonato de sodio, alfa-olefin(C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>)sulfonato de sodio, sulfatos de hidroxialcanoles, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinamato de tetrasodio, N-octadecilsulfosuccinamato de disodio, alquilamido-polietoxisulfosuccinato de disodio, hemiéster de nonilfenol etoxilado de disodio de ácido sulfosuccínico y la sal de sodio de sulfato de terc-octilfenoxietoxipoli(39)etoxietilo. El uno o más tensioactivos se usan generalmente a un nivel de 0 a 3 por ciento, basado en el peso del polímero multifases. El uno o más tensioactivos se pueden añadir antes de la adición de cualquier carga monomérica, durante la adición de una carga monomérica o una combinación de los mismos. En ciertos sistemas monómero/emulsionante para formar la corteza, la tendencia a producir goma o coágulo en el medio de reacción puede ser reducida o impedida mediante la adición de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 2,0% en peso, basado en el peso total del polímero de la corteza, de emulsionante sin detrimento a la deposición del polímero formado sobre las partículas formadas previamente.

Llevando a cabo la polimerización en emulsión a la vez que se mantienen bajos niveles de emulsionante, las fases posteriores de formación de polímero depositan el polímero más recientemente formado sobre las partículas poliméricas dispersadas existentes que resultan de la etapa o fase precedente. Como norma general, la cantidad de emulsionante debe ser mantenida por debajo de la correspondiente a la concentración de micelas crítica para un sistema monomérico particular, pero aunque esta limitación es preferible y produce un producto unimodal, en algunos sistemas la concentración de micelas crítica del emulsionante puede ser excedida un poco sin la formación de un número objetable o excesivo de micelas o partículas dispersadas. Es para el propósito de controlar el número de micelas durante las diversas fases de polimerización para que la deposición del polímero formado posteriormente en cada fase se produzca sobre las micelas o partículas dispersadas formadas en las fases previas, el que la concentración de emulsionante se mantenga baja.

La viscosidad-peso molecular medio del polímero formado en una fase dada puede variar de 100.000, o más bajo si se usa un agente de transferencia de cadenas, a varios millones de peso molecular. Si se desea producir un núcleo que tiene un peso molecular en la parte inferior del intervalo, tal como tan bajo como aproximadamente 20.000, es frecuentemente lo más práctico hacer eso evitando cualesquiera monómeros polietilénicamente insaturados y usando en su lugar un agente de transferencia de cadenas, tal como 0,05% a 2% o más del mismo, siendo ejemplos los alquilmercaptanos, tal como sec-butilmercaptano.

La relación de pesos del núcleo a la vaina está, de manera general, en el intervalo de 1:0,5 a 1:10, preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1:5. La relación de pesos del núcleo a la corteza está generalmente en el intervalo de 1:5 a 1:20, preferiblemente en el intervalo de 1:8 a 1:15. Preferiblemente, el peso de la corteza polimérica (C) constituye más que 50% del peso monomérico total de las partículas. Cuando se intenta disminuir la densidad en seco del producto final, se prefiere tener tan poca corteza como sea posible mientras aún encapsule el núcleo.

Para minimizar la densidad en seco del producto final, es preferible depositar sólo tanto polímero de corteza como se necesite para encapsular totalmente el núcleo. Cuando el polímero hidrófilo del núcleo está totalmente encapsulado, no se valora con bases de metales alcalinos bajo condiciones analíticas normales de aproximadamente 1 hora y a temperatura ambiente. El grado de encapsulación puede ser determinado retirando muestras durante el curso de la polimerización de la corteza y valorando con hidróxido de sodio.

En la etapa (iv) los agentes de hinchamiento adecuados incluyen los que, en presencia del polímero de emulsión multifases y monómero, son capaces de permear la corteza e hinchar el núcleo. Los agentes de hinchamiento pueden ser acuosos o gaseosos, bases volátiles o fijas o combinaciones de los mismos.

Los agentes de hinchamiento adecuados en la etapa (iv) de la presente invención incluyen bases volátiles tales como amoniaco, hidróxido de amonio, preferiblemente hidróxido de amonio acuoso, y aminas alifáticas inferiores volátiles, tales como morfolina, trimetilamina y trietilamina, y similares; bases fijas o permanentes tales como hidróxido de potasio, hidróxido de litio, complejo de cinc y amonio, complejo de cobre y amonio, complejo de plata y amonio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario y similares. Se prefieren el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio.

La cantidad de agente de hinchamiento puede ser menor que, igual a o mayor que la cantidad necesitada para proporcionar la completa neutralización del núcleo. Preferiblemente, la cantidad de agente de hinchamiento está en el intervalo de 75 a 150 por ciento, basado en la cantidad total de ácido contenido en el núcleo más la corteza, es decir, en relación al núcleo, vaina y corteza en total.

5 El hinchamiento es generalmente muy eficaz bajo condiciones de temperatura elevada y en presencia del sistema monómero-disolvente. Bajo estas condiciones, el hinchamiento está completo generalmente a los 30 minutos, preferiblemente a los 20 minutos, lo más preferiblemente a los 10 minutos de añadir el uno o más agentes de hinchamiento.

10 Preferiblemente, la temperatura elevada en la etapa (iv) de neutralización e hinchamiento es de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C, preferiblemente de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 95 °C.

15 El polímero del núcleo del polímero de emulsión multifases se hincha cuando el núcleo es sometido a un agente de hinchamiento básico que permea la corteza hasta neutralizar al menos parcialmente la funcionalidad hidrófila del núcleo, preferiblemente hasta un pH de al menos aproximadamente 6 a al menos aproximadamente 10, y de este modo da como resultado el hinchamiento por hidratación del polímero hidrófilo del núcleo. El hinchamiento, o expansión, del núcleo puede implicar la fusión parcial de la periferia exterior del núcleo en los poros de la periferia interior de la corteza, y también el agrandamiento o abultamiento parcial de la corteza y la partícula entera en su conjunto.

20 De acuerdo con la presente invención, dicho hinchamiento tiene lugar en presencia de un sistema monómero-disolvente que comprende entre 5-50% en peso, preferiblemente 15-30% en peso, más preferiblemente 20-30% en peso, del al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico en dicho sistema (E2) monomérico de corteza, actuando dicho monómero como disolvente, que, a su vez, ayuda en la penetración de la base a través de las capas poliméricas creadas hacia el núcleo. Dicho sistema monómero-disolvente de la etapa (iv) puede ser añadido antes, después o durante la adición de la base. Preferiblemente, dicho monómero es estireno.

25 La presencia de dicho monómero en la etapa (iv) ayuda a facilitar el hinchamiento del polímero multifases, ya sea plastificando la corteza, ayudando en el transporte a través de la corteza o una combinación de los mismos. Sin embargo, la presencia de monómero es perjudicial cuando se intenta maximizar el hinchamiento y minimizar la densidad aparente en seco del polímero de emulsión multifases hinchado. Por consiguiente, y a fin de evitar cualquier olor del producto final causado por la presencia de dicho monómero, después del hinchamiento del polímero de emulsión multifases en presencia tanto de sistema monómero-disolvente como agente de hinchamiento, el nivel de dicho monómero del sistema monómero-disolvente es reducido a menos que 10.000 ppm, preferiblemente a menos que 5.000 ppm, basado en sólidos poliméricos. Esto se logra polimerizando el monómero del sistema monómero-disolvente usado en la etapa (iv). Preferiblemente, en dicha etapa (v) de la presente invención, dicho sistema monómero-disolvente es polimerizado por iniciación con catalizadores redox después de que la etapa de hinchamiento está completa. Esos catalizadores redox son bien conocidos en la técnica. Un sistema usado típicamente es el tBHP/SSF. Dado que la polimerización tiene lugar en la corteza, el polímero resultante, preferiblemente poliestireno, llega a ser un constituyente de la corteza (C) de las partículas.

35 El procedimiento de la presente invención es capaz de producir partículas de polímeros de emulsión multifase hinchadas que tienen valores de opacidad tan altos como los obtenidos por el procedimiento de la patente de EE.UU. 6.020.435, evitando sin embargo el uso de compuestos químicos complejos, tóxicos, caros, en particular no usando ningún inhibidor de polimerización o eliminador.

40 El rendimiento de estas partículas de polímeros de emulsión multifase hinchadas como opacificadores ha sido juzgado como sigue: Como referencia se ha tomado el mejor producto (y casi el único) en el mercado, llamado Ropaque UltraE, suministrado por Rohm and Haas Company. Se ha tomado un polímero acrílico de emulsión típico que produce, tras secarse, una película clara, transparente. Se ha mezclado siempre la misma cantidad, sólidos en  
45 sólidos, del producto de ensayo en el mismo, y se ha hecho lo mismo con el producto de referencia, teniendo en cuenta cualesquiera pequeñas diferencias en el contenido de sólidos para tener siempre el mismo grosor de película seca y la misma relación opacificador sobre polímero en bases secas. Las muestras se aplican en tabla Leneta estándar blanco y negro. Tras el secado (estufa a 60 °C, 20 min) se ha comparado la opacidad de las muestras. Al producto de referencia se le da un valor de 10 y a la no opacidad (película transparente) se le da un valor de 0.

50 Cuando los polímeros de emulsión multifases hinchados son secados al menos parcialmente para producir partículas poliméricas con huecos, estas partículas poliméricas con huecos comunican propiedades favorables, tales como brillo, luminosidad y opacidad, a las formulaciones para el revestimiento de papel a las que son añadidas.

55 Las partículas poliméricas con huecos producidas por el método de la presente invención son útiles en composiciones de revestimiento, tales como pinturas con base acuosa y revestimientos para papel. Las partículas poliméricas con huecos producidas por el método de la presente invención comunican brillo, luminosidad y opacidad mejorados a las formulaciones para el revestimiento de papel a las que son añadidas. También, las partículas poliméricas con huecos producidas por el método de esta invención comunican opacidad a las composiciones de revestimiento acuosas, tales como pinturas, a las que son añadidas.

La presente invención se ilustrará adicionalmente en los siguientes ejemplos, sin ninguna limitación a los mismos.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

- 5 El procedimiento se realizó como sigue: En primer lugar, se añadió agua de reacción en el reactor de polimerización, que se calentó después hasta 90-92 °C. Después de esto, se introdujeron partículas semilla, que se prepararon por medios convencionales. Estas partículas semilla estaban compuestas de 65% en peso de metacrilato de metilo y 35% en peso de ácido metacrílico. El tamaño medio de partícula ha sido 147 nm, el contenido de sólidos 30%. Cuando se añadieron las partículas semilla, la temperatura disminuyó hasta 78-82 °C.
- 10 Posteriormente, se inició la alimentación de la Preemulsión-I (E1), es decir, el sistema monomérico de vaina; en los primeros 15 minutos el caudal ha sido ½ del caudal normal (es decir, aproximadamente 0,5 g/min durante 15 min), después el caudal normal durante 45 min (es decir, aproximadamente 1,2 g/min durante 45 min). La temperatura de reacción estuvo entre 80-83 °C, periodo de reacción: 60 min. El catalizador fue co-alimentado con el sistema (E1) monomérico de vaina. Tanto el catalizador como el E1 finalizaron al mismo tiempo. Después de completarse la alimentación, se esperaron 15-30 minutos hasta que la temperatura fue estable a 80-82 °C.
- 15 Después de esto, se inició la alimentación del sistema (E2) monomérico de corteza, es decir, la Preemulsión-II, a 80-82 °C. Entonces la temperatura aumentó gradualmente hasta 84-85 °C, después de 10-20 minutos aumentó hasta 92-94 °C. El periodo de reacción fue 70 min. Después, en 15-30 min después de que finalizó E2, la temperatura bajó hasta 88-90 °C.
- 20 Después de esto, se añadió la Preemulsión-III (E3), es decir, el sistema monómero-disolvente, en 5 minutos. Después se esperaron 10 minutos hasta que la temperatura fue estable a alrededor de 85-87 °C. Posteriormente, se inició la alimentación del agente de neutralización (disolución cáustica), tomando aproximadamente 60 minutos. La emulsión se mantuvo a 85-89 °C durante toda la adición. Después de la neutralización, la mezcla se mantuvo 15 minutos a la vez que se mezclaba. Después, se añadió el catalizador redox a 84-88 °C (primero t-BHP, después SSF). Se observó un aumento de temperatura de 5-8 °C hasta 90-95 °C. Después de diez minutos, se enfrió la emulsión. Por debajo de 40 °C, se añadió un biocida (Acticide® MV, disponible en el mercado en Thor GmbH).
- 25 Después de un tratamiento final, se extrajo la muestra respectiva para estudios analíticos. En lo que sigue, se dan las cargas del reactor para las etapas individuales:

Componente	Cantidad (g)
Agua	340,000
Semilla (30% de sólidos, tamaño de partícula 147 nm)	68,000
<b>Preemulsión-I (E1)</b>	
Agua	17,000
Rhodacal DS-10 (15%)	0,500
Ácido metacrílico	3,000
Metacrilato de metilo	20,000
Estireno	20,000
<b>Preemulsión-II (E2)</b>	
Agua	92,000
Rhodacal DS-10 (15%)	2,670
Ácido metacrílico	4,000
Estireno	200,000
Metacrilato de alilo	0,400
Aceite de linaza	1,000
<b>Preemulsión-III (E3)</b>	
Agua	16,000

## ES 2 412 399 T3

Rhodacal DS-10 (15%)	0,670
Estireno	50,000
<b>Catalizador</b>	
Persulfato de sodio	0,800
Agua	24,200
<b>Agente de neutralización</b>	
Hidróxido de sodio (50%)	8,800
Agua	167,200
<b>Post tratamiento</b>	
Hidroxiperóxido de t-butilo (tBHP)	0,800
Agua	6,200
Sulfoxilato de sodio (SSF)	0,800
Agua	11,200
Biocida	1,000
DiW	2,000
Agua de lavado	20,00
<b>Producto total</b>	<b>1078</b>

Las especificaciones analíticas dieron los siguientes resultados:

Especificaciones analíticas		Resultados
Aspecto:	emulsión opaca blanca	OK
Húmedo	blanco	blanco
Película seca	polvo blanco	polvo blanco
Sólidos (%)	29-31	30,6
Viscosidad Sp rpm	max. 500, LVT 2/60	85
pH	7,5-8,5	8,2
Gel, malla 82 (g/l):	<0,05	<0,06
Formación de polvo	blando, igual al estándar	OK
Opacidad	igual a la estándar (10)	10
Estabilidad mecánica	buena	OK
Densidad en seco	0,550-610 g/cm <sup>3</sup>	0,592
Ps (nm)	380-480	444

### Ejemplo 2

- 5 El procedimiento se realizó como sigue: En primer lugar, se añadió agua de reacción en el reactor de polimerización, que se calentó después hasta 90-92 °C. Después de esto, se añadió (disparó) el catalizador, seguido de partículas semilla preparadas por medios convencionales. Estas partículas semilla estaban compuestas de 65% en peso de

metacrilato de metilo y 35% en peso de ácido metacrílico. El tamaño medio de partícula ha sido 147 nm, el contenido de sólidos 30%. Cuando se añadieron las partículas semilla, la temperatura disminuyó hasta 78-82 °C.

Posteriormente, se inició la alimentación de la Preemulsión-I (E1), es decir, el sistema monomérico de vaina; en los primeros 15 minutos el caudal ha sido ½ del caudal normal (es decir, aproximadamente 0,5 g/min durante 15 min), después el caudal normal durante 45 min (es decir, aproximadamente 1,2 g/min durante 45 min). La temperatura de reacción estuvo entre 80-84 °C, periodo de reacción: 60 min. Después de completarse la alimentación, se esperaron 15-30 minutos hasta que la temperatura fue estable a 80-82 °C.

Después de esto, se inició la alimentación del sistema (E2) monomérico de corteza, es decir, la Preemulsión-II, a 80-82 °C. Entonces la temperatura aumentó gradualmente hasta 84-85 °C, después de 10-20 minutos aumentó hasta 92-94 °C. El periodo de reacción fue 70 min. Después, en 15-30 min después de que finalizó E2, la temperatura bajó hasta 88-90 °C.

Después de esto, se añadió la Preemulsión-III (E3), es decir, el sistema monómero-disolvente, en 5 minutos. Después se esperaron 10 minutos hasta que la temperatura fue estable a alrededor de 85-87 °C. Posteriormente, se inició la alimentación del agente de neutralización (disolución cáustica), tomando aproximadamente 60 minutos. La emulsión se mantuvo a 85-89 °C durante toda la adición. Después de la neutralización, la mezcla se mantuvo 15 minutos a la vez que se mezclaba. Después, se añadió el catalizador redox a 84-88 °C (primero t-BHP, después SSF). Se observó un aumento de temperatura de 5-8 °C hasta 90-95 °C. Después de diez minutos, se enfrió la emulsión. Por debajo de 40 °C, se añadió un biocida (Acticide® MV, disponible en el mercado en Thor GmbH). Después de un tratamiento final, se extrajo la muestra respectiva para estudios analíticos. En lo que sigue, se dan las cargas del reactor para las etapas individuales:

Componente	Cantidad
Agua	340,000
Semilla (30% de sólidos, tamaño de partícula 147 nm)	68,000
<b>Preemulsión-I (E1)</b>	
Agua	17,000
Rhodacal DS-10 (15%)	0,500
Ácido metacrílico	3,000
Metacrilato de metilo	20,000
Estireno	20,000
<b>Preemulsión-II (E2)</b>	
Agua	92,000
Rhodacal DS-10 (15%)	2,670
Ácido metacrílico	4,000
Estireno	200,000
Metacrilato de alilo	0,400
Aceite de linaza	1,000
<b>Preemulsión-III (E3)</b>	
Agua	16,000
Rhodacal DS-10 (15%)	0,670
Estireno	50,000
<b>Catalizador</b>	
Persulfato de sodio	1,00
Agua	24,200

<b>Agente de neutralización</b>	
Hidróxido de sodio (50%)	8,800
Agua	167,200
<b>Post tratamiento</b>	
Hidroxiperóxido de t-butilo (tBHP)	0,800
Agua	6,200
Sulfoxilato de sodio (SSF)	0,800
Agua	11,200
Biocida	1,000
DiW	2,000
Agua de lavado	20,00
<b>Producto total</b>	<b>1078</b>

Las especificaciones analíticas dieron los siguientes resultados:

<b>Especificaciones analíticas</b>		<b>Resultados</b>
Aspecto:	emulsión opaca blanca	OK
Húmedo	blanco	blanco
Película seca	polvo blanco	polvo blanco
Sólidos (%)	29-31	30
Viscosidad Sp rpm	max. 500, LVT 2/60	50
pH	7,5-8,5	8,2
Gel, malla 82 (g/l):	<0,05	<0,05
Formación de polvo	blando, igual al estándar	OK
Opacidad	igual a la estándar (10)	10
Estabilidad mecánica	Buena	OK
Densidad en seco	0,550-610 g/cm <sup>3</sup>	0,573
Ps (nm)	380-480	436

#### Ejemplo 3

- 5 Como en el Ejemplo 1, donde el catalizador se alimenta con E1, ningún otro catalizador, ningún inhibidor. Los ensayos T-340, T-325, T-328 y T-329 contienen, respectivamente, 1,2 g, 1,0 g, 0,8 g y 0,6 g de catalizador (correspondientes a 0,5%, 0,42%, 0,33%, 0,25% basado en los monómeros E1 + E2). Las opacidades resultantes son, respectivamente: 6; 9; 10; 10.

#### Ejemplo 4

- 10 Como en el Ejemplo 2, donde el catalizador se dispara justo antes de E1, ningún otro catalizador, ningún inhibidor. Los ensayos T-338, T-333, T-327, T-326 contienen la misma gradación de catalizador que en el Ejemplo 1 (correspondientes a 0,5%, 0,42%, 0,33%, 0,25% basado en los monómeros E1 + E2). Las opacidades resultantes son, respectivamente: 6,5; 9,5; 10; 10.

## Ejemplo Comparativo 1

5 En la misma receta dada en el Ejemplo 2, aparte del catalizador existente (0,42%, disparado justo antes de E1) se ha añadido un segundo catalizador (Catalizador-2, 0,13% basado en los monómeros E1 + E2), que ha sido dosificado en paralelo con E2. Cuando E2 y el Catalizador-2 están terminados, se añaden en E3 0,5 g (o 1,15%) del inhibidor 4-Hidroxi Tempo. La parte restante de la reacción es la misma que en el Ejemplo 2. Los resultados son que el producto comercial de referencia, este Ejemplo Comparativo 1, el Ejemplo 1 inventivo y el Ejemplo 2 inventivo muestran la misma opacidad, oscilando todas ellas en 9,5-10.

## Ejemplo Comparativo 2

10 Se han reproducido los Ejemplos 2A y 2B de la patente de EE.UU. 4.594.363. Estas reacciones se llevaron a cabo tan cerca de una reproducción exacta como fue técnicamente posible, usando las mismas materias primas y procedimientos. Ambas reacciones se ejecutaron suavemente, no mostrando problemas físicos ni químicos. Los productos resultantes fueron como se esperaba en términos de % de sólidos, pH, viscosidad, ausencia de coágulo, etc. Los valores de opacidad obtenidos fueron, en la escala de 0 a 10 explicada anteriormente, aproximadamente 1,5 y 1,0 respectivamente. Incluso permitiendo pequeñas diferencias en los materiales y procedimientos, las diferencias en opacidad en comparación con los Ejemplos 1 y 2 inventivos anteriores son enormes.

## Conclusión

20 Los Ejemplos 1 y 2 inventivos son idénticos en cada aspecto, excepto por el catalizador. En el Ejemplo 1 (Ensayo 363), el catalizador es alimentado en paralelo con E1, y ambas alimentaciones acaban al mismo tiempo. En el Ejemplo 2 (Ensayo 333), el catalizador es disparado en el reactor justo antes de que empiece E1. Ni se añaden más catalizadores, ni inhibidores o eliminadores para alterar el proceso de ninguna manera. Tanto en el Ejemplo 1 como en el Ejemplo 2, la cantidad de catalizador referida a los monómeros a ser polimerizados (monómeros en E1 + monómeros en E2) es igual o menor que 0,45%, en realidad 0,33% y 0,42% respectivamente. En este contexto, se debe hacer notar que los Ejemplos 1 y 2 representan procedimientos llevados a cabo bajo condiciones de laboratorio (adoptadas para cargas de 1 a 5 kg) similares a las de condiciones de plantas piloto adoptadas para cargas de 100 kg a 2000 kg. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, cuando se realiza el procedimiento de la presente invención en una escala industrial, es decir, en reactores con capacidades de aproximadamente 10.000 a 50.000 kg, preferiblemente, el catalizador de polimerización soluble en agua se usa en una cantidad total de 0,10 a 0,30 en peso, basada en la cantidad total de monómeros en E1 más E2. Por tanto, esto significa que los Ejemplos 1 y 2 están fuera del intervalo preferido para la cantidad de catalizador total.

30 Los productos obtenidos exhiben valores de opacidad de 10. El producto del Ejemplo Comparativo 1 exhibe valores de opacidad tan buenos como los de los Ejemplos Inventivos 1 y 2, usando sin embargo una cantidad de catalizador mucho más alta e inhibidor de polimerización no deseado.

35 Según la presente invención, no se usa catalizador con E2, y la cantidad total de catalizador tiene que ser igual o menor que 0,45%. Haciéndolo de esta manera, no se necesitan en absoluto inhibidores de polimerización sofisticados, lo que da como resultado un producto y procedimiento más sencillo, más limpio y más barato, evitando cualesquiera operaciones manuales no deseadas para preparar disoluciones de inhibidores de polimerización frescos.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una emulsión que contiene partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza, sin usar ningún inhibidor de polimerización o eliminador, siendo dichas partículas útiles como agentes opacificantes, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5 (i) polimerizar en emulsión un núcleo (A) a partir de un sistema monomérico de núcleo que comprende, como unidades polimerizadas, de 5 a 100 por ciento en peso, basado en el peso del núcleo, de monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, y de 0 a 95 por ciento en peso, basado en el peso del núcleo, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico;
- 10 (ii) encapsular dicho núcleo (A) con una capa (B) polimérica de vaina polimerizando en emulsión un sistema (E1) monomérico de vaina que comprende, como unidades polimerizadas, al menos 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo, al menos 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófobo, y 1% a 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, cada uno basado en el peso total de la capa polimérica de vaina, en presencia de dicho núcleo, permitiendo dicha vaina la penetración de bases volátiles, fijas o permanentes;
- 15 (iii) encapsular dichas partículas de núcleo-vaina con una corteza (C) polimérica polimerizando en emulsión un sistema (E2) monomérico de corteza que comprende, como unidades polimerizadas, de 1 a 10 por ciento en peso de monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo que contiene funcionalidad ácida, y de 90 a 99 por ciento en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico, cada uno basado en el peso total de la corteza polimérica;
- 20 (iv) neutralizar e hinchar a temperatura elevada las partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza resultantes con una base volátil, fija o permanente, teniendo lugar dicho hinchamiento en presencia de un sistema monómero-disolvente que comprende entre 5-50% en peso del al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico de dicho sistema (E2) monomérico de corteza, actuando dicho monómero como disolvente, que, a su vez, ayuda en la penetración de la base a través de las capas poliméricas creadas hacia el núcleo, en donde dicho sistema monómero-disolvente puede ser añadido antes, después o durante la adición de la base, y
- 25 (v) después de la etapa de hinchamiento, reducir el nivel de dicho al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico de dicho sistema monómero-disolvente en la etapa (iv) polimerizando el monómero hasta menos que 10.000 ppm, basado en sólidos poliméricos, para producir una emulsión de partículas que, cuando se secan, contienen un microhueco que causa opacidad en las composiciones que las contienen,
- 30 en donde un catalizador de polimerización soluble en agua en una cantidad total de 0,05 a 0,45% en peso, basado en la cantidad total de monómeros en E1 más E2, es alimentado en paralelo con el sistema E1 monomérico de vaina en el reactor de polimerización, o bien es alimentado en el reactor de polimerización justo antes de que comience la polimerización en emulsión de E1 en la etapa (ii).
- 35 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la cantidad total de catalizador de polimerización es de 0,10 a 0,30% en peso, basado en la cantidad total de monómeros en E1 más E2.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde en la etapa (iv) el sistema monómero-disolvente comprende entre 15-30% en peso del al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho núcleo (A) es polimerizado a partir de un sistema monomérico de núcleo que comprende 30-40% en peso de ácido (met)acrílico y 60-70% en peso de (met)acrilato de metilo.
- 40 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicha capa (B) polimérica de vaina es polimerizada a partir de un sistema (E1) monomérico de vaina que comprende al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 40% en peso, de estireno, al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 40% en peso, de (met)acrilato de metilo, y 1% a 20% en peso de ácido (met)acrílico.
- 45 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el sistema (E1) monomérico de vaina es polimerizado al menos hasta 90% antes de que el sistema (E2) monomérico de corteza comience a ser polimerizado.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la cantidad total de capa (B) polimérica de vaina es, en peso, de 1 a 5 veces el peso del núcleo.
- 50 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el sistema (E2) monomérico de corteza comprende, como unidades polimerizadas, de 1 a 10 por ciento en peso de ácido (met)acrílico, y de 90 a 99 por ciento en peso de estireno.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el peso de dicha corteza (C) polimérica constituye más que 50% del peso monomérico total de las partículas.

10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el sistema (E2) monomérico de corteza es polimerizado al menos hasta 90% antes de que se inicie la etapa (iv).
- 5 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la base volátil, fija o permanente se selecciona del grupo que consiste en amoníaco, aminas, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio, silicato de sodio, y aminocompuestos de metales de transición, preferiblemente seleccionada de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.
12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la temperatura elevada en la etapa (iv) de neutralización e hinchamiento es de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C, preferiblemente de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 95 °C.
- 10 13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde dicho al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico de dicho sistema monómero-disolvente en la etapa (iv) es estireno.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde en la etapa (v) dicho sistema monómero-disolvente es polimerizado por iniciación con catalizador redox después de que se completa la etapa de hinchamiento.
- 15 15. Emulsión que contiene partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza obtenidas por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
16. Partículas poliméricas de núcleo-vaina-corteza que contienen huecos, obtenidas secando al menos parcialmente la emulsión de la reivindicación 15.