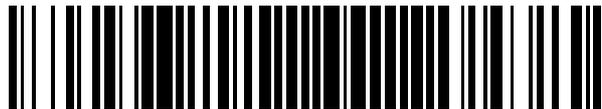


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 897**

51 Int. Cl.:

C08F 236/10 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2008 E 08852647 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2212360**

54 Título: **Proceso para la preparación de polímeros en emulsión**

30 Prioridad:

21.11.2007 EP 07121177

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

25.09.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHROEDER, MARC;
ROSCHMANN, KONRAD y
RENZ, HANS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 423 897 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

Proceso para la preparación de polímeros en emulsión

La presente invención se refiere a nuevos polímeros en emulsión, a procesos para prepararlos y a su uso en materiales de recubrimiento con el propósito de mejorar la resistencia al agua.

5 La realización de copolimerizaciones en emulsión de monómeros insaturados etilénicamente en un medio acuoso, iniciadas por medio de radicales libres, ha sido descrita en numerosas ocasiones previas y por lo tanto es conocida suficientemente por el especialista. Las reacciones de polimerización en emulsión acuosa inducida por radicales libres se efectúan usualmente de tal manera que los monómeros insaturados etilénicamente se distribuyen en forma dispersa en medio acuoso, usando agentes de dispersión, en forma de gotas de monómeros y se polimerizan por
10 medio de un iniciador de polimerización de radicales libres. El presente proceso se distingue de este procedimiento principalmente por la manera específica en que se introducen los monómeros.

BE 792548 divulga el uso de polímeros en emulsión en los que se adiciona acrilamida de una manera determinada de suministro con el fin de recubrir papel y textiles. El orden de suministro de la acrilamida no tiene ninguna influencia en la estabilidad frente al agua del papel recubierto de esta manera.

15 US 4613650 divulga el uso de polímeros en emulsión en los que se adiciona acrilamida de una manera determinada de suministro con el fin de recubrir papel y moquetas. Empleando polímeros de este tipo se mejora la capacidad de impresión sobre el papel.

US 3941912 describe el uso de polímeros en emulsión para recubrir papel.

20 EP 1316567 A1 describe el uso de polímeros en emulsión para recubrir hormigón, yeso, aglomerado de madera, contrachapado, fibra dura, madera, mortero de cemento, mampostería o cemento.

EP 47380 A1 divulga copolímeros en emulsión de estireno-butadieno-(meta)acrilamida con determinada composición y su uso como aglutinantes para colorantes protectores de corrosión. EP 47380 A1 no contiene declaraciones sobre la influencia de la forma de suministrar en esta aptitud.

25 De la WO 2006/136575 es conocida la preparación de polímeros en emulsión, para adhesivos sensibles a la presión, los cuales contienen monómeros que contienen grupos carboxilo en forma copolimerizada, y para dicha preparación los monómeros que contienen grupos carboxilo se dosifican más rápido que los demás monómeros. Mediante este proceso de producción se obtienen adhesivos sensibles a la presión que presentan una adhesión mejorada.

30 De la solicitud internacional WO 2007/125027 se conoce que a la mezcla de reacción pueden dosificarse más lentamente compuestos, que contienen al menos dos grupos insaturados etilénicamente, que los demás monómeros. Los polímeros obtenidos de esta manera muestran una formación de coágulos reducida.

35 Las dispersiones de polímeros son partículas de polímeros en dispersión en un medio acuoso. Con el propósito de estabilizar el estado coloidal, las partículas de polímero llevan grupos hidrofílicos de monómeros hidrofílicos o emulsionantes en la superficie. Como resultado, las películas poliméricas obtenidas de dispersiones poliméricas presentan propiedades hidrofílicas hasta cierto punto. Sin embargo, para la aplicación en materiales de recubrimiento, más particularmente para la protección de superficies metálicas ante la corrosión, la película polimérica debe incrementar las barreras frente al agua. Por lo tanto, las películas poliméricas deben presentar propiedades hidrófugas tan altas como sean posibles o propiedades hidrofílicas muy bajas. Para estos son particularmente adecuados los copolímeros de estireno/butadieno, que en general muestran una naturaleza hidrófuga bastante alta.

40 Un objeto de la presente invención fue incrementar la naturaleza hidrófuga de los polímeros en emulsión para la protección anticorrosión.

El objetivo se logró mediante un proceso para proteger sustratos metálicos contra la corrosión el cual comprende los pasos de

45 I) preparar un polímero mediante polimerización en emulsión el cual contiene como componentes de síntesis en forma copolimerizada

(A) al menos un compuesto vinil aromático,

(B) al menos un compuesto con dos enlaces dobles conjugados, etilénicamente insaturados,

(C) al menos un compuesto etilénicamente insaturado y seleccionado del grupo constituido por compuestos con al menos una función amida y hidroxialquil(meta)acrilatos,

(D) opcionalmente al menos otro compuesto, diferente de los compuestos (A) y (C), con un enlace doble etilénicamente insaturado, y

- 5 (E) opcionalmente al menos un compuesto diferente de los compuestos (B) con al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados,

en cuyo caso al menos una parte de los monómeros se dosifica a la mezcla de reacción durante la polimerización durante un determinado lapso de tiempo (tiempo de dosificación), y en cuyo caso en la primera mitad del tiempo de reacción a la mezcla de reacción se dosifican menos de la mitad de la cantidad total del monómero (C),

- 10 II) mezclar opcionalmente el polímero obtenido de esta manera con un producto auxiliar seleccionado del grupo constituido por agentes de control de flujo, espesantes, antiespumantes, materiales de carga, pigmentos, auxiliares de dispersión para pigmentos, inhibidores de corrosión y pigmentos activos de protección ante la corrosión,

III) aplicar la composición de recubrimiento sobre el sustrato metálico y

- 15 IV) secar el recubrimiento a una temperatura desde temperatura ambiente hasta 100 °C durante un lapso de tiempo de algunos minutos hasta varios días.

20 Los polímeros en emulsión que pueden obtenerse según el proceso de la invención muestran una naturaleza hidrófuga elevada, lo cual se evidencia, por ejemplo, en una absorción de agua reducida. Al mismo tiempo, sin embargo, las dispersiones de polímero obtenidas son suficientemente estables. Como una medida de esta estabilidad es posible tomar el hecho de que el almacenamiento de las dispersiones poliméricas de la invención está acompañado por la formación de una fracción más pequeña de coágulo que en el caso de dispersiones poliméricas que tienen la misma composición pero han sido obtenidas mediante dosificación convencional del monómero (C).

25 El monómero (A) es al menos uno, de uno a tres, por ejemplo, preferiblemente de uno a dos, más preferiblemente, de manera precisa, un compuesto vinil aromático. Este término se refiere a compuestos que comprenden exactamente un enlace doble insaturados etilénicamente y sistema de anillo aromático. Preferiblemente, el enlace doble insaturados etilénicamente y el sistema de anillo aromático están conjugados.

Ejemplos de tales monómeros son estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, 2-, 3- o 4-vinitolueno, se prefieren estireno y α -metilestireno y particularmente se prefieren estireno.

30 Los monómeros (B) son al menos uno, de uno a tres, por ejemplo, preferiblemente de uno a dos, más preferiblemente, de manera exacta, un compuesto que comprende dos enlaces dobles insaturados etilénicamente, que están conjugados entre sí, preferiblemente de manera exclusiva; exactamente, un par conjugado de enlaces dobles etilénicamente insaturados.

Ejemplos de tales monómeros son dienos conjugados que contienen preferiblemente de cuatro a ocho átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, isopreno, cloropreno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, preferiblemente 1,3-butadieno e isopreno, más preferiblemente 1,3 butadieno.

35 Los compuestos (C) son al menos uno, de uno a tres, por ejemplo, preferiblemente de uno a dos, más preferiblemente, de manera exacta, un compuesto etilénicamente insaturado que tiene al menos una, de una a dos, por ejemplo, preferiblemente, de manera exacta, una función amida y de uno a dos, preferiblemente de manera exacta uno, enlace doble etilénicamente insaturado, que se selecciona del grupo constituido por

(C1) compuestos con al menos una función amida y

40 (C2) hidroxialquil(met)acrilatos.

Los compuestos (C1) son compuestos que tienen al menos una, de una a tres, por ejemplo, preferiblemente de una a dos y más preferiblemente, de manera exacta, una función amida.

45 Por una funcionalidad se entienden aquí funciones carboxamida $-(CO)-N<$ las cuales pueden estar no sustituidas, mono-sustituidas o bi-sustituidas en el átomo de nitrógeno de la amida, preferiblemente no sustituidas. En el primer caso preferido la función es $-(CO)-NH_2$.

Particularmente preferible, los monómeros (C1) son acrilamidas o metacrilamidas (C1a).

Ejemplos de monómeros (C1 a) son N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-n-propilacrilamida, N-n-propilmetacrilamida, N-iso-propilacrilamida, N-iso-propilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, diacetonaacrilamida y N,N'-metilbisacrilamida.

Preferiblemente se trata de acrilamida o de metacrilamida y particularmente se prefiere acrilamida.

- 5 Otros compuestos (C1) son N-vinil carboxamidas (C1b), en cuyo caso la carboxamida subyacente puede ser alifática o cíclica y contiene preferiblemente no más de 6, más preferiblemente no más de 4, muy preferiblemente no más de 2, y más particularmente 1 átomo de carbono.

Compuestos preferidos (C1b) son N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

- 10 Los hidroxialquil(met)acrilatos (C2) son ésteres acrílicos o metacrílicos sencillos de dioles alifáticos, en cuyo caso los dioles contienen preferiblemente no más de 6, más preferiblemente no más de 4, muy preferiblemente no más de 3, y principalmente 2 átomos de carbono. Los trioles son preferiblemente 1,ω-dioles.

- 15 Compuestos preferidos (C2) son, de esta manera, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y metacrilato de 4-hidroxibutilo. Particularmente se prefieren acrilato de 2-hidroxietil, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxipropilo, muy particularmente se prefieren acrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de 2-hidroxietilo.

De los compuestos (C) se prefieren (C1a) y (C2), particularmente se prefieren los compuestos (C1a).

Los compuestos opcionales (E) son al menos un compuesto diferente de los previamente descritos compuestos (A) y (C) con exactamente un enlace doble etilénicamente insaturado.

- 20 Se prefieren los compuestos (P) seleccionados del grupo constituido por

(D1) ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 18 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo;

- 25 (D2) ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos, α,β-monoetilénicamente insaturados, que tienen preferiblemente de 3 hasta 6 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, preferiblemente ácido acrílico y ácido metacrílico, particularmente preferible ácido acrílico, con alcoholes que tienen en general de 1 a 12, preferiblemente 1 a 8 y principalmente 1 a 4 átomos de carbono, como preferiblemente ésteres metilo, heptilo, n-butilo, iso-butilo y 2-etilhexilo de ácido acrílico y ácido metacrílico, éster de dimetilo de ácido maleico, o éster de di-n-butilo de ácido maleico, particularmente preferibles ésteres de metilo, de heptilo, de n-butilo o de 2-etil hexilo;

- 30 (D3) nitrilos de ácidos carboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados, como acrilonitrilo o metacrilonitrilo, y

(D4) ácidos mono- y básicos α,β-monoetilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilosulfónico, ácido maleico, anhídrido maleico.

- 35 Los monómeros (E) opcionales son al menos otro compuesto con al menos dos, por ejemplo de 2 hasta 6, preferiblemente de 2 hasta 4, particularmente preferible de 2 hasta 3 y muy particularmente preferible dos enlaces dobles etilénicamente insaturados.

- 40 Ejemplos de estos son monómeros que tienen al menos dos residuos vinilo, monómeros que tienen al menos dos residuos de vinilideno, así como monómeros que tienen al menos dos residuos alqueno. Particularmente ventajosos son en este caso los di-ésteres de alcoholes dihidricos con ácidos monocarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros de este tipo que contienen dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, no conjugados, son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como 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 o-, m- y/o p-divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, metilbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo.
- 45

Obviamente también pueden emplearse mezclas de los monómeros (E) previamente mencionados.

Ventajosamente se emplean como monómeros (E) o-, m- o p-divinilbenceno, diacrilato de 1,4-butilenglicol, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, acrilato de alilo y/o metacrilato de alilo.

La composición de los polímeros en emulsión es por lo regular tal como sigue:

(A) 40 a 80 % en peso, preferible 50 a 75 % en peso,

5 (B) 20 a 60 % en peso, preferible 25 a 50 % en peso,

(C) 0,1 a 10 % en peso, preferible 0,2 a 5 y particularmente preferible 0,3 a 2 % en peso,

(D) 0 a 30 % en peso, preferible 0,1 a 15 % en peso y particularmente preferible 0,5 a 5 % en peso,

(E) 0 a 5 % en peso, preferible 0 a 2 % en peso y particularmente preferible 0 % en peso,

con la condición de que la suma siempre es de 100% en peso.

10 Una característica de la invención es que los monómeros y opcionalmente también los reguladores de polimerización se adicionan al menos parcialmente durante la polimerización y el proceso, por lo tanto, es un proceso de alimentación.

15 Una cantidad parcial de los monómeros puede incluirse, si se desea en la carga inicial hacia el recipiente de polimerización al inicio de la polimerización; los monómeros restantes, o todos los monómeros, si no se incluyen todos los monómeros en la carga inicial, se adicionan durante la polimerización en el caso del proceso de alimentación.

También el regulador (véase más abajo) puede cargarse parcialmente al inicio, adicionarse total o parcialmente durante la polimerización o hacia el final de la polimerización.

20 Los monómeros se adicionan al menos parcialmente de manera continua durante la polimerización. En parte, los monómeros también pueden incluirse en la carga inicial en el recipiente de polimerización antes de comenzar la polimerización.

25 Preferentemente en el recipiente de polimerización se carga inicialmente máximo 30% en peso de la cantidad total de los monómeros, de manera particularmente preferida máximo 20% en peso, de manera muy particularmente preferida máximo 10% en peso de los monómeros. Los demás monómeros, es decir preferentemente al menos 70% en peso, particularmente preferible al menos 80% en peso, muy particularmente preferible al menos 90% en peso se adicionan de manera continua durante la polimerización. En una modalidad particular no se cargan inicialmente monómeros, es decir la totalidad de la cantidad de los monómeros se hacen correr durante la polimerización.

La temperatura de la mezcla de polimerización durante la polimerización, y de manera correspondiente durante la adición de los monómeros, es preferiblemente de al menos 50 °C, particularmente preferible de al menos 70 °C.

30 La adición de los monómeros al recipiente de polimerización (tiempo de dosificación) se efectúa preferentemente por un lapso de tiempo de al menos dos horas, particularmente preferible de al menos tres horas.

Para realizar la polimerización en emulsión es válido por lo demás lo siguiente:

35 La polimerización en emulsión se efectúa por lo regular a 30 hasta 130, preferiblemente 50 hasta 95 °C. El medio de polimerización puede estar constituido tanto solamente de agua, como también de mezclas de agua y de líquidos miscibles con agua tales como etanol. Preferiblemente se usa sólo agua. El proceso de alimentación puede realizarse en forma de etapas o de gradientes. Se da preferencia al proceso de alimentación en el que una parte de la mezcla de polimerización se carga inicialmente y se calienta a la temperatura de polimerización y se inicia su polimerización, y luego el resto de la mezcla de polimerización se suministra a la zona de polimerización mientras se mantiene la polimerización, y el suministro tienen lugar de manera continua, por etapas o sujeto a un gradiente de concentración y tienen lugar de manera típica mediante dos o más alimentaciones separadas espacialmente, de las cuales una o más comprende los monómeros en forma pura o en forma emulsionada. En la polimerización también es posible, por ejemplo, para ajustar mejor la granulometría, cargar inicialmente una semilla de polímero.

45 La manera en la que se adiciona el iniciador al recipiente de polimerización durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres es conocida por el especialista promedio. En el recipiente de polimerización también puede cargarse inicialmente tanto de manera completa como también continuamente o por etapas a medida que se consume durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. En particular esto dependerá de la

naturaleza química del sistema iniciador y también de la temperatura de polimerización. En la carga inicial se prefiere incluir una parte y suministrar el resto a la zona de polimerización a medida que se va consumiendo.

Con el fin de retirar monómero residuales, el iniciador se adiciona también de manera típica después del final de la propia polimerización en emulsión, es decir después de una conversión de los monómeros de al menos 95%.

- 5 Los componentes individuales pueden adicionarse al reactor, en el caso del proceso de alimentación, desde arriba, por un lado, o desde abajo, a través de la base del reactor.

En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas de los polímeros, por lo regular un contenido de sólidos desde 15 hasta 75% en peso, preferible de 40 a 60% en peso.

El polímero producido de esta manera se usa preferentemente en forma de su dispersión acuosa.

- 10 La temperatura de transición vítrea del polímero es preferentemente de -60 a +100°C, particularmente preferible de -20 a +60 °C y muy particularmente preferible de 0 a 50°C.

La temperatura de transición vítrea puede determinarse de acuerdo con métodos usuales tales como termoanálisis diferencial o Differential Scanning Calorimetry (véase, por ejemplo, ASTM 3418/82, la llamada "midpoint temperature").

- 15 En el presente proceso de acuerdo con la invención se usa agua, preferiblemente agua potable y principalmente preferible agua desionizada, cuya cantidad total es de 30 a 90 % en peso y ventajosamente de 50 a 80 % en peso, cada caso respecto de la dispersión de copolímero acuosa que puede obtenerse mediante el proceso de la invención.

- 20 De acuerdo con la invención es posible cargar inicialmente, de manera opcional, una porción o la cantidad total de agua en el recipiente de polimerización. También es posible, no obstante, dosificar en la cantidad total u, opcionalmente, el resto del agua junto con los monómeros, en particular en forma de una emulsión acuosa de monómeros. Una pequeña porción de agua se incluyen la carga inicial de manera ventajosa y una porción más grande de agua se dosifica en forma de una emulsión acuosa de monómeros en condiciones de polimerización.

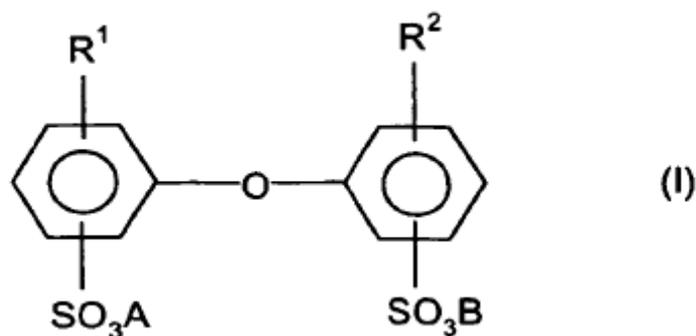
- 25 En el contexto del proceso de la invención se hace uso de agentes de dispersión que mantienen no solamente las gotas de monómeros sino también las partículas de copolímero resultantes en la dispersión en fase acuosa y de esta manera aseguran la estabilidad de la dispersión acuosa de polímero producida. De manera adecuada, tales agentes de dispersión incluyen no solamente los coloides de protección, que se usan de manera típica para la realización de la polimerización es en emulsión acuosa por radicales libres, sino también emulsionantes.

- 30 Coloides de protección adecuados son, por ejemplo, copolímeros que contienen alcoholes polivinílicos, derivados de celulosa o vinilpirrolidona. Una descripción detallada de otros coloides adecuados de protección se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química inorgánica), volumen XIV/1, Materiales macromoleculares, páginas 411 a 420, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961.

- 35 Obviamente también pueden usarse mezclas de emulsionantes y/o coloides de protección. Como agentes de dispersión con frecuencia se emplean exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos se encuentren, a diferencia de los coloides de protección, usualmente por debajo de 1000 g/mol. Éstos pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica uo iónica. En caso de usar mezcla de sustancias tensioactivas, los componentes individuales deben ser compatibles obviamente entre sí, lo cual en caso de duda debe verificarse por medio de algunos experimentos preliminares. En términos generales, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Lo mismo es cierto para emulsionantes catiónicos mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos usualmente no son compatibles entre sí.

- 45 Los emulsionantes habituales son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo alquilo: C₄ a C₁₂), alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 50; residuo alquilo: C₈ a C₃₆) así como sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo (residuo alquilo: C₈ a C₁₂), de monoésteres sulfúricos con alcoholes etoxilados (grado de EO: 4 a 30, residuo alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilosulfónicos (residuo alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (residuo alquilo: C₉ a C₁₈). Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química inorgánica), volumen XIV/1, Materiales macromoleculares, páginas 192 a 208, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961.

Como sustancias tensioactivas han demostrado ser útiles además los compuestos de la fórmula general I



donde R^1 y R^2 significa alquilo de C_4 a C_{24} y uno de los residuos R^1 o R^2 también puede significar hidrógeno, y A y B pueden ser iones de metal alcalino y/o guiones de amonio. En la fórmula general I, R^1 y R^2 significa preferiblemente residuos alquilo lineales o ramificados, con 6 a 18 átomos de carbono, principalmente con 6, 12 y 16 átomos de carbono y átomos de H, en cuyo caso R^1 y R^2 no son ambos simultáneamente átomos de H. A y B son preferiblemente iones de sodio, de potasio o de amonio, en cuyo caso particularmente se prefieren guiones de sodio. Particularmente son ventajosos los compuestos I, en los cuales A y B son millones de sodio, R^1 es un residuo alquilo ramificado con 12 átomos de carbono y R^2 es un átomos de H o R^1 . Con frecuencia se usan mezclas industriales que tienen una porción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la Dow Chemical Company). Los compuestos I son conocidos en general, por ejemplo de la US-A 4 269 749, y se encuentran disponibles comercialmente.

Para el proceso de la invención preferiblemente se usan emulsionantes no iónicos y/o aniónicos. Sin embargo, también pueden emplearse emulsionantes catiónicos. De modo particularmente preferido se usan emulsionantes aniónicos tales como ácidos alquilarilsulfónicos, sulfatos de alquilo, monoésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados y/o sus correspondientes sales de metales alcalinos.

Por lo regular, la cantidad de gente de dispersión empleada es de al menos 0,1 y hasta 15 % en peso, preferible de al menos 0,5 hasta 5 % en peso y preferible de al menos 0,5 hasta 3 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros.

De acuerdo con la invención es posible opcionalmente cargar al inicio una cantidad parcial o la cantidad total del agente de dispersión en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual opcionalmente restante del agente de dispersión conjuntamente con los monómeros, principalmente en forma de una emulsión acuosa de monómeros en condiciones de polimerización.

La iniciación de la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, se efectúa por medio de un iniciador de polimerización por radicales libres (iniciador de radicales libres). Este iniciador puede abarcar en teoría no solamente peróxidos sino también compuestos azoicos. Los sistemas iniciadores redox también son adecuados, por supuesto. Como peróxidos pueden usarse en teoría los peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales mono- o di-metal alcalino o -amonio o peróxidos orgánicos tales como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo, hidroperóxido de ter.-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o de diarilo, como peróxido de di-ter.-butilo o di-cumilo. Como compuestos sódico se usan esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(amidinopropil)dihidrocloruro (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes de oxidación para sistemas iniciadores redox se toman en consideración esencialmente los peróxidos mencionados previamente. Como agentes de reducción correspondientes es posible usar compuestos de azufre que tienen un estado de oxidación bajo, tales como sulfitos de metal alcalino, por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrogenosulfitos de metal alcalino, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos de metal alcalino, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo sulfoxilato de formaldehído de potasio y/o de sodio, sales de metal alcalino, especialmente sales de potasio y/o de sodio, de ácidos alifático sulfínicos hidrosulfuros de metal alcalino, tales como hidrosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metal esa polivalentes, tales como sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (II) amonio, fosfato de hierro (II), endioles, tales como ácido dihidroximaleico, benzoina y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por lo regular, la cantidad del iniciador de radicales libres empleado, respecto de la cantidad total de monómeros, es de 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso y principalmente preferible 0,2 a 1,0 % en peso.

De acuerdo con la invención es posible cargar inicialmente, de manera opcional, una cantidad parcial o la cantidad total de iniciador de radicales libres en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual opcionalmente restante de iniciador de radicales libres al recipiente de polimerización en condiciones de polimerización.

De acuerdo con la invención, también pueden emplearse otras sustancias auxiliares opcionales, Corrientes para el especialista, tales como, por ejemplo, los llamados espesantes, antiespumantes, neutralizantes, conservantes, compuestos que transfieren la cadena de radical y/o formadores de complejos.

5 Con el fin de ajustar la reología de las dispersiones de copolímero acuosas que pueden obtenerse de acuerdo con la invención, durante la preparación, el manejo, el almacenamiento y la aplicación, con frecuencia se emplean los llamados espesantes o aditivos de reología como un ingrediente de formulación. El especialista conoce una gran cantidad de diferentes espesantes como, por ejemplo, espesantes orgánicos tales como espesantes de xantano, espesantes de guar (polisacáridos), carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa (derivados de celulosa), dispersiones capaces de hincharse en medio alcalino (espesantes triacrilato) o modificados de modo hidrófugo, poliuretanos a base de poliéter (espesantes de poliuretano) o
10 espesantes inorgánicos tales como bentonita, hectorita, esmectita, atapulgita (Bentone) así como titanatos o circonatos (metalorganilos).

15 Con el fin de prevenir la formación de espuma durante la preparación, el manejo, el almacenamiento y la aplicación de las dispersiones acuosas de polímero que pueden obtenerse de acuerdo con la invención, se emplean los llamados antiespumantes. Los antiespumantes son corrientes para el especialista. Estos son esencialmente antiespumantes de aceite mineral y antiespumantes de aceite de silicona. Los antiespumantes, especialmente las variedades que contienen silicona altamente activa, tienen que seleccionarse generalmente de manera muy cuidadosa y dosificarse de manera muy cuidadosa puesto que pueden conducir a defectos de superficie (cráteres, abolladuras) en el recubrimiento. Lo esencial es que adicionando partículas hidrófugas, muy finamente divididas,
20 tales como partículas de sílice o de cera hidrófugas, al líquido del antiespumante, la acción antiespumante pueda incrementarse aún más.

Si fuere necesario, pueden usarse ácidos o bases corrientes para el especialista en calidad de agentes neutralizantes para ajustar el pH de las dispersiones acuosas de polímero que pueden obtenerse de acuerdo con la invención.

25 Con el fin de evitar la infestación por parte de microorganismos de las dispersiones acuosas de copolímero que pueden obtenerse de acuerdo con la invención, durante la preparación, manejo, almacenamiento y aplicación, es común usar biocidas o preservantes conocidos por el especialista, en cuyo caso ejemplos de tales microorganismos son bacterias, mohos, hongos o levaduras. En tal caso se usan principalmente combinaciones de principios activos hechas de metil- y cloroisotiazolinonas, bencisotiazolinonas, formaldehído o agentes disociadores de formaldehído.

30 Además de los componentes previamente mencionados, en el proceso de la invención para la producción de las dispersiones acuosas de copolímero también pueden emplearse opcionalmente compuestos que transfieren la cadena de radical con el fin de reducir o de controlar el peso molecular de los copolímeros disponibles a través de la polimerización. Los compuestos empleados en este contexto son esencialmente compuestos alifáticos y/o aralifáticos de halógeno, tales como cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tio-compuestos orgánicos tales como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etantio, n-propantio, 2-propantio, n-butantio, 2-butantio, 2-metil-2-propantio, n-pentantio, 2-pentantio, 3-pentantio, 2-metil-2-butantio, 3-metil-2-butantio, n-hexantio, 2-hexantio, 3-hexantio, 2-metil-2-pentantio, 3-metil-2-pentantio, 4-metil-2-pentantio, 2-metil-3-pentantio, 3-metil-3-pentantio, 2-etilbutantio, 2-etil-2-butantio, n-heptantio y sus compuestos isoméricos, n-octantio y sus compuestos isoméricos, n-nonantio y sus compuestos isoméricos, n-decantio y sus compuestos isoméricos, n-undecantio y sus compuestos isoméricos, n-dodecantio y sus compuestos isoméricos, n-tridecantio y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, por ejemplo 2-hidroxietantio, tioles aromáticos como bencenotio, orto-, meta-, o para-metilbencenotio, así como todos los otros los compuestos de azufre descritos en el Polymerhandbook
35 3rd edition, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos tales como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados como ácido oleico, dienos con enlaces dobles no conjugados tales como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fácilmente prescindibles como, por ejemplo, tolueno. Ventajosamente se emplea ter.-dodecilmercaptano, 2,4-difenil-4-metil-1-penteno así como terpinoles (véase, por ejemplo, DE-A 10046930 o DE-A 10148511).
40
45
50

La cantidad total de los otros auxiliares opcionales, respecto de la cantidad total de monómeros, por lo regular no es mayor 10 % en peso, no más de 5 % en peso y muchas veces no más de 3 % en peso.

55 De acuerdo con la invención es posible cargar inicialmente, de manera opcional, cantidades parciales o la cantidad total de otros materiales auxiliares opcionales en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar las cantidades totales o las cantidades residuales que quedan opcionalmente de otros materiales auxiliares opcionales en condiciones de polimerización, opcionalmente como componente de la mezcla de monómeros o de la emulsión de monómeros acuosa que contiene dicha mezcla.

La polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, de acuerdo con la invención, también puede efectuarse en presencia de una semilla de polímero, por ejemplo en presencia de 0,01 a 10 % en peso, con frecuencia de 0,01 a 5 % en peso y muchas veces de 0,04 a 3,5 % en peso de una semilla de polímero, cada caso respecto de la cantidad total de monómero.

- 5 Una semilla de polímero se emplea principalmente cuando el tamaño de partícula de las partículas del polímero que va a prepararse por medio de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres debe ajustarse de una manera dirigida (véase a este respecto, por ejemplo, US-A 2,520,959 y US-A 3,397,165).

10 Principalmente se emplean partículas de polímero que tienen una distribución de tamaño estrecha y cuyo diámetro promedio en peso D_w es de hasta 300 nm, con frecuencia de al menos 5 nm hasta 200 nm y muchas veces de al menos 80 nm hasta 200 nm. La determinación de los diámetros de partícula promedio en peso es conocida por el especialista y se efectúa, por ejemplo, mediante el método de ultracentrifuga analítica. Por diámetro de partícula promedio en peso se entiende en este documento el valor D_{w50} promedio en peso determinado mediante el método de ultras entre la analítica (compárese a este respecto S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

Por distribución de tamaño de partículas, en el contexto de este documento debe entenderse cuando la proporción entre el diámetro de partícula promedio en peso D_{w50} y el diámetro de partícula promedio el número D_{N50} [D_{w50}/D_{N50}] el de hasta 2,0, preferiblemente de hasta 1,5 y principalmente preferible de hasta 1,2 o hasta 1,1.

- 20 La semilla de polímero se emplea habitualmente en forma de una dispersión acuosa de polímero. Las cantidades mencionadas previamente se refieren a la fracción de sólidos de polímero de la dispersión de semilla de polímero acuosa; por lo tanto, se indican como partes por peso de los sólidos de semilla de polímero, con base en la cantidad total de monómero.

25 Si se usa una semilla de polímero, entonces se emplea ventajosamente una semilla de polímero extraño a diferencia de una semilla de polímero llamada in situ, que se prepara antes del inicio de la polimerización en emulsión propiamente dicha en el recipiente de reacción y la cual tiene la misma composición de monómeros que el polímero producido a continuación por la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres; por semilla de polímero extraño se entiende una semilla que se había producido en un paso de reacción separado cuya composición de monómeros es diferente del polímero producido por la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres, lo cual no significa otra cosa que para producir la semilla de polímero extraño y para producir la dispersión de polímero acuosa se emplean diferentes monómeros o mezclas de monómeros con diferente composición. La preparación de una semilla de polímero extraño es corriente para el especialista y se efectúa habitualmente de tal manera que una cantidad relativamente pequeña de monómeros así como una cantidad relativamente grande de emulsionantes se cargan inicialmente en un recipiente de reacción y a la temperatura de reacción se adiciona una cantidad suficiente de iniciador de polimerización.

De acuerdo con la invención se emplea preferiblemente una semilla extraña de polímero con una temperatura de transición vítrea de al menos 50 °C, con frecuencia de al menos 60 °C o de al menos 70 °C y muchas veces de al menos 80 °C o de al menos 90 °C. Principalmente se prefieren una semilla polimérica de poliestireno o una semilla de polimetilmetacrilato.

- 40 De acuerdo con la invención es posible incluir en la carga inicial, opcionalmente, una cantidad parcial o la cantidad total de semilla de polímero extraño en calidad de otro material auxiliar opcional en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar la cantidad total o las cantidades residuales que quedan opcionalmente de semilla de polímero extraño en condiciones de polimerización.

45 Por condiciones de polimerización se entienden aquellas temperaturas y presiones en las cuales transcurre la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, con velocidad suficiente de polimerización. Sin embargo, esto depende principalmente del iniciador de radicales libres utilizado. Ventajosamente se selecciona la manera y la cantidad del iniciador de radicales libres, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización de tal manera que el iniciador de radicales libres presente un tiempo de vida media de hasta tres horas, principalmente de manera ventajosa hasta una hora y de manera muy particularmente ventajosa de hasta 30 minutos.

55 Dependiendo del iniciador de radicales libres seleccionado, como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de acuerdo con la invención se toman en consideración todo el rango de 0 a 170 °C. Por lo regular, en tal caso se aplican temperaturas de 50 a 150 °C, principalmente 60 a 130 °C y ventajosamente 70 a 120 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de acuerdo con la invención puede realizarse a una presión más pequeña, igual o mayor a una atmósfera, de tal modo que la temperatura de

polimerización puede sobrepasar 100 °C y ser de hasta 170 °C. En presencia de monómeros fácilmente volátiles como, por ejemplo, etileno, butadieno o cloruro de vinilo se polimeriza a presión elevada en tal caso la presión puede adoptar 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bares (absolutos) o valores aún superiores. Cuando las polimerizaciones en emulsión se realizan a presiones por debajo de la atmosférica, se ajustan presiones de 950 mbar, con frecuencia de 900 mbar y muchas veces de 850 mbar (absoluta). La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de acuerdo con la invención se realiza ventajosamente a presión elevada en una atmósfera de gas inerte como, por ejemplo, en nitrógeno o argón.

Por lo regular, el proceso de la invención se efectúa de tal manera que en el recipiente de polimerización a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en una atmósfera de gas inerte se cargan inicialmente una cantidad parcial del agua desionizada, del agente de dispersión así como opcionalmente una cantidad parcial de los monómeros y del iniciador de radicales libres, seguido de calentamiento de la mezcla de carga inicial a la temperatura apropiada de polimerización, revolviendo, y a continuación se adicionan por dosificación las cantidades restantes de agua desionizada y de asistente dispersión y también las cantidades totales o remanentes de monómeros y también iniciador de radicales libres. La dosificación de los monómeros, del iniciador de radicales libres y los otros componentes puede tener lugar de manera discontinua en una pluralidad de posiciones y también continuamente con tasas constantes o variables de flujo.

Usualmente una polimerización se realiza de tal manera que los monómeros se dosifican uniformemente durante todo el tiempo de dosificación a una carga inicial, la cual por su parte puede contener monómeros; es decir, durante todo el tiempo de dosificación existe una relación lineal entre la fracción del monómero dosificado a la mezcla de reacción, como una parte de la cantidad total de los monómeros y la fracción actual del tiempo de dosificación que ha transcurrido, como una fracción del período de dosificación. Si, por ejemplo, se polimerizan 100 g de un monómero o de una mezcla de monómeros durante un período de dosificación de una hora, esto significa que después de 15 minutos se han dosificado 25 g a la mezcla de reacción que se está polimerizando, 50 g después de 30 minutos y cerca de 84 g después de 50 minutos.

La presente invención se caracteriza porque durante la dosificación de al menos el monómero (C) en la primera mitad del tiempo de dosificación a la mezcla de reacción se dosifican menos de la mitad de la cantidad total del monómero (C), preferible no más de 45 % en peso, particularmente preferible no más de 40 y muy particularmente preferible no más de 35 % en peso.

Formulada la inversa esto significa que en la segunda mitad del tiempo de dosificación, se dosifica más de la mitad de la cantidad total del monómero (C), preferiblemente en más de 55% en peso, particularmente preferible más de 60 y muy particularmente preferible más de 65% en peso.

Opcionalmente puede preferirse no dosificar más monómero (C) al final del tiempo de dosificación, por ejemplo en los últimos 5% del tiempo de dosificación y preferiblemente en los últimos 10%.

En una modalidad preferida, la dosificación de los monómeros se efectúa en forma de dos o más, preferiblemente dos emulsiones de monómeros, en cuyo caso la primera emulsión de monómero (emulsión de monómero 1) contiene al menos 60 % en peso de la cantidad total de monómeros, pero a lo sumo 40 % en peso de la cantidad total del monómero (C), mientras que la segunda emulsión de monómero (emulsión de monómero 2) contiene a lo sumo 40% en peso de la cantidad total de monómeros, pero al menos 60% en peso de la cantidad total del monómero (C). En tal caso, el proceso de la invención se efectúa de tal modo que primero se introduce la emulsión de monómero 1 y después la emulsión de monómero 2 al recipiente polimerización en condiciones de polimerización. De acuerdo con la invención en tal caso es posible que opcionalmente se cargue inicialmente una cantidad parcial de la remoción de monómero 1 en el recipiente polimerización y la cantidad total o la cantidad residual restante opcionalmente de la emulsión de monómero 1 se dosifica al recipiente polimerización en condiciones de polimerización de manera discontinua en varias porciones o continuamente con flujos de cantidad constantes o variables. A continuación, al recipiente de polimerización se dosifica la emulsión de monómero 2 en condiciones de polimerización de manera discontinua en varias porciones o continuamente con flujos de cantidad constantes o variables.

Otra modalidad preferida representa combinar los monómeros (A) y (B), y también los monómeros opcionales (D) y (E), en la emulsión de monómero 1 de tal manera que la emulsión de monómero 2 comprenda completamente el monómero (C).

De acuerdo con estas modalidades, la emulsión de monómeros 2 puede dosificarse de manera diferente durante al menos dos, de dos a cuatro, por ejemplo, preferiblemente de dos a tres secciones del tiempo de dosificación. En tal caso puede ser preferible no dosificar ningún monómero (C) a la mezcla de reacción durante una sección del tiempo de dosificación.

El monómero (C) se dosifica preferiblemente con la tasa de dosificación deseada y el volumen de dosificación en una corriente preferiblemente constante de los otros monómeros y se mezcla con la corriente de monómero restante brevemente antes de la adición a la mezcla de reacción, por medio de un mezclador estático o, preferiblemente, dinámico tal como una bomba de mezclado, por ejemplo.

- 5 Sin querer atarse a alguna teoría se piensa que la adición de acuerdo con la invención del monómero hidrofílico (C) a la mezcla de reacción que comprende monómeros hidrófugos genera dominios relativamente hidrofílicos dentro de una matriz hidrófuga con la consecuencia de que la naturaleza hidrofílica incrementada del monómero (C) actúa particularmente en la superficie de las partículas poliméricas.

10 La elección de las condiciones de reacción y el régimen de reacción se efectúan ventajosamente de tal manera que después de la iniciación de la reacción de polimerización por radicales libres los monómeros y el iniciador de radicales libres se suministran a la mezcla de polimerización en el recipiente de polimerización de tal manera que en cualquier punto en el tiempo la conversión de monómero es de al menos 80%, ventajosamente de al menos 90%, y con particular ventaja de al menos 95% en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros suministrados a la mezcla de polimerización en este punto en el tiempo, algo que puede verificarse simplemente por medio de mediciones de calorimetría de la reacción que son familiares al especialista. En el proceso de la invención también es posible en teoría usar pequeñas cantidades (hasta 10% en peso respecto de la cantidad total de agua) de solventes orgánicos hidrosolubles tales como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etc. No obstante, el proceso de la invención se realiza preferiblemente en ausencia de tales solventes.

20 El diámetro de partícula promedio en número (cumulant z-average) determinado por medio de dispersión de luz casi-elástica (norma ISO 13 321) de las dispersiones acuosas de copolímero obtenidas por el proceso de la invención se encuentra por lo regular entre 10 y 2000 nm, con frecuencia entre 20 y 300 nm y muchas veces entre 30 y 200 nm.

25 En el caso de las dispersiones acuosas de copolímero obtenidas de acuerdo con la invención obviamente pueden reducirse los contenidos residuales de los monómeros no convertidos, así como de otros compuestos con un punto bajo de ebullición mediante métodos químicos y/o físicos corrientes para el especialista [véanse, por ejemplo, EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115].

La dispersión acuosa de polímero obtenido de esta manera tiene preferiblemente un contenido de sólidos de 35 a 65, particularmente preferible de 45 a 55% en peso.

30 Las dispersiones de polímero se caracterizan por una alta estabilidad, y porque virtualmente no se forman coágulos.

La temperatura de formación de película mínima (MFT) de las dispersiones de polímero de la invención es ventajosamente menor a 70 °C.

35 Las dispersiones de polímero pueden usarse como aglutinantes para composiciones de recubrimiento, por ejemplo, para barnices, recubrimientos protectores, marcas de señalización de tráfico, recubrimientos decorativos, pinturas recubrimiento sobre textiles, cuero sustitutos de cuero, con el propósito de mejorar la resistencia temprana al agua.

Para las diferentes utilizaciones es posible adicionar auxiliares adecuados como, por ejemplo, agentes de control de flujo, espesantes, antiespumantes, materiales de carga, pigmentos, asistentes de dispersión de pigmento.

40 Los recubrimientos pueden obtenerse aplicando los materiales de recubrimiento a sustratos apropiados tales como madera, concreto, metal, vidrio, plástico, cerámica, enlucido, piedra, asfalto, textiles y sustratos recubiertos, imprimados curtidos, preferiblemente a metal.

45 La aplicación al sustrato puede hacerse de manera conocida como, por ejemplo, mediante aspersion, rellenando con espátula, raspando, cepillando, extendiendo con rodillo, laminando o vertiendo. El grosor del recubrimiento se encuentra por lo regular en un rango desde 3 a 1000 g/m² y preferentemente de 10 a 200 g/m². A continuación se retiran los componentes volátiles de las dispersiones. Esta operación puede repetirse si se desea una o varias veces.

50 Para retirar el agua comprendida en la dispersión, después de la aplicación sobre el sustrato se seca en un horno de túnel, por ejemplo, o mediante evaporación. El secamiento también puede efectuarse mediante radiación NIR, en cuyo caso como una radiación NIR se designa aquí la radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda desde 760 nm a 2,5 mm, preferiblemente desde 900 a 1500 nm. El secamiento también puede efectuarse a una temperatura desde temperatura ambiente hasta 100 °C durante un lapso de tiempo de algunos minutos a varios días.

Los recubrimientos obtenidos se distinguen por lo regular por una superficie uniforme, principalmente también por estar libres de burbujas.

5 En una modalidad particular, la dispersión de polímero es principalmente adecuada como aglutinante para barnices protectores de corrosión y como aglutinantes para pinturas. Además, las dispersiones de polímero preparadas de acuerdo con la invención son adecuadas como imprimadores o cebadores para barnices protectores de corrosión.

Además de la dispersión de polímero, los barnices protectores de corrosión pueden contener además anti corrosivos tales como inhibidores de corrosión o pigmentos protectores de corrosión, por ejemplo fosfato de cinc.

Incluso sin otros agentes anti corrosivos, la dispersión de polímero tiene ya una buena acción anticorrosiva.

10 Con las dispersiones de polímeros se tratan como sustratos las superficies de hierro, acero, Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, como protección contra la corrosión. Las superficies también pueden estar libres de recubrimiento, pueden recubrirse con cinc, aluminio o aleaciones de los mismos, pueden estar galvanizadas por baño caliente, electrogalvanizadas, cincadas o recubiertas previamente con cebadores.

15 Las pinturas, también denominadas pinturas en emulsión, son uno de los grupos de productos principales en la industria de barnices, lacas y pinturas (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Enciclopedia de la química industrial de Ullmann), 4. Edición, volumen 15, editorial Chemie, Weinheim 1978, página 665). Las pinturas en emulsión comprenden generalmente un polímero formador de película en calidad de aglutinante y en calidad de componente colorante comprende al menos un pigmento inorgánico y también materiales de carga inorgánicos y actuantes tales como antiespumantes, espesantes, hidratantes y, opcionalmente, adyuvantes formadores de película.

20 Otra propiedad importante de las dispersiones de polímero es la resistencia efectiva al bloqueo de los recubrimientos por lo cual se entiende un grado mínimo de pegado de la película de pintura a sí misma bajo carga de presión y elevada temperatura (resistencia efectiva al bloqueo).

25 Las pinturas (pinturas en emulsión) de la invención comprenden pigmentos y materiales de carga preferiblemente en cantidades tales que la concentración en volumen del pigmento (CVP) sea de 15% a 85% y más preferiblemente de 25% a 55%.

30 Pigmentos típicos son, por ejemplo, dióxido de titanio, preferiblemente en la forma rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de cinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, litopones (sulfuro de cinc + sulfato de bario). Las pinturas en emulsión también pueden comprender, sin embargo, pigmentos de color como, por ejemplo, óxidos de hierro, negro de humo, grafito, pigmentos luminiscentes, amarillo de cinc, verde de cinc, ultramarina, negros de manganeso, negros de antimonio, violetas de manganeso, azul París o verdes de acetoarsenito de cobre (verde de Schweinfurt). Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas en emulsión de la invención también pueden comprender pigmentos de color orgánicos como, por ejemplo, sepia, gutabamba o goma guta, extracto de Cassel, rojo de toluidina, rojo de paranitroanilina, amarillo de Hansa, índigo, tintes azoicos, tintes antraquinoides e indígoides, así como dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y pigmentos de complejos metálicos.

35 Materiales de carga adecuados comprende aluminosilicatos tales como feldespato, silicatos tales como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos de metales alcalinotérreos tales como carbonato de calcio en forma de calcita o de creta, por ejemplo, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos de metal alcalinotérreo tales como sulfato de calcio, dióxido de silicio. Los materiales de carga pueden usarse como componentes individuales. En la práctica, sin embargo, las mezclas de materiales de carga han demostrado ser particularmente apropiadas y son ejemplos 40 carbonato de calcio/caolín y carbonato de calcio/talco.

A fin de incrementar la capacidad de recubrimiento y para ahorrar en el uso de pigmentos blancos, es común usar materiales de carga finamente divididos como, por ejemplo, carbonato de calcio finamente dividido o mezclas de diferentes carbonatos de calcio con diferentes tamaños de partículas. Para ajustar la capacidad de recubrimiento, el matiz y la profundidad del color, se prefiere usar mezclas de pigmentos de color y materiales de carga.

45 La pintura y los recubrimientos anti corrosivos producidos usando las pinturas en emulsión de la invención se distinguen por un alto nivel de resistencia al agua la naturaleza hidrófuga superior pretendida se manifiesta, por ejemplo, en una absorción reducida de agua.

Ejemplos

Preparación de las dispersiones de copolímero

50 Dispersión comparativa DC

5 En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 4 dispositivos de dosificación se cargaron inicialmente, a temperatura ambiente y en una atmósfera de nitrógeno 490 g de agua desionizada, 157 g de una solución acuosa de ácido itacónico a 7 % en peso y 73 g de una semilla de poliestireno al 33% en peso (granulometría 30 nm, con 16 partes en peso de emulsionante Disponil® LDPS 20) y respectivamente 5 % en peso de cada alimentación 1A, 1B y 2. A continuación se calentó el contenido de reactor revolviendo (180 rpm) a 90 °C, y al alcanzar 85 °C se adicionaron 57 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 3,5 % en peso. Después de 10 minutos, iniciando simultáneamente, se dosificó la totalidad de la alimentación 1A y la alimentación 2 durante 270 minutos y la alimentación 3 durante 300 minutos, continuamente a tasas de flujo con volumen constante. Durante todo el tiempo de dosificación, las tasas de flujo de volumen de la alimentación 1A, la alimentación 1B y la alimentación 2 se homogeneizaron por medio de un agitador mecánico (agitador de hoja, 500 rpm) brevemente antes de su entrada al reactor. A continuación el contenido del reactor se dejó para que siguiera reaccionando a 90 °C durante una hora más. Después, el contenido del reactor se enfrió a temperatura ambiente y el recipiente a presión se despresurizó hasta presión atmosférica, el coágulo formado se separó de la dispersión mediante filtración sobre un tamiz (apertura de la malla 100 µm). Después, el pH se ajustó a 7,5 usando amoníaco acuoso al 25% en peso.

Alimentación 1 A

Mezcla homogénea de

700 g de agua desionizada
63 g de Disponil® FES 27 de Cognis (al 28 % en peso)
20 66 g de Lutensol® AT 18 de la empresa BASF (al 20 % en peso)
314 g de una solución acuosa de ácido itacónico al 7% en peso

Alimentación 1 B

22 g de una solución acuosa de acrilamida a 50% en peso

Alimentación 2

25 Mezcla homogénea de

1408 g de estireno
31 g de terc.-dodecilmercaptano
748 g de butadieno

Alimentación 3

30 258 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 3,5 % en peso

La dispersión acuosa de copolímero obtenida DC presentó un contenido de sólidos de 48,4 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea se determinó en 14,3 °C y el tamaño de partículas se determinó 143 nm. Los valores de absorción de agua de las películas poliméricas se presentan en la tabla 1.

35 Dispersión de copolímero D1

En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 4 dispositivos de dosificación se cargaron inicialmente, a temperatura ambiente y en una atmósfera de nitrógeno 490 g de agua desionizada, 157 g de una solución acuosa de ácido itacónico al 7% en peso y 73 g de una semilla de poliestireno al 33 % en peso (tamaño de partícula 30 nm, con 16 partes en peso de emulsionante Disponil® LDPS 20) y 5 % en peso de cada una de las alimentaciones 1A, 1 B y 2. A continuación se calentó el contenido del reactor, revolviendo (180 rpm) a 90 °C, y al alcanzar 85 °C se adicionaron 57 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 3,5 % en peso. Después de 10 minutos se dosificaron, iniciando simultáneamente, la cantidad total de la alimentación 1A y la alimentación 2 durante 270 minutos y la alimentación 3 durante 300 minutos, de manera continua, con flujos de cantidad constantes. Asimismo, simultáneamente inició la alimentación 1 B, y se dosificaron 40% de la cantidad de esta alimentación durante los primeros 210 minutos y 60% de la cantidad de esta alimentación durante los siguientes 60 minutos. Durante todo el tiempo de dosificación, los flujos de cantidades de la alimentación 1A, la alimentación 1 B y la alimentación 2 se homogeneizaron por medio de un agitador mecánico (agitador de hoja, 500 rpm) brevemente antes de su entrada al reactor. El contenido el reactor se dejó reaccionando luego a 90 °C durante una hora más. Después, el contenido del reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y el recipiente a presión se despresurizó a presión atmosférica. El coágulo formado se separó de la dispersión mediante filtración a través de un tamiz (apertura de malla 100 µm). A continuación, se ajustó a un pH de 7,5 con solución acuosa de amoníaco al 25% en peso.

Alimentación 1 A

Mezcla homogénea de

- 700 g de agua desionizada
- 63 g de Disponil® FES 27 de la empresa Cognis (al 28 % en peso)
- 5 66 g de Lutensol® AT 18 de la empresa BASF (al 20 % en peso)
- 314 g de una solución acuosa de ácido itacónico al 7% en peso

Alimentación 1 B

22 g de una solución acuosa de acrilamida a 50% en peso

Alimentación 2

- 10 Mezcla homogénea de

- 1408 g de estireno
- 31 g de ter.-dodecilmercaptano
- 748 g de butadieno

Alimentación 3

- 15 258 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 3,5 % en peso

La dispersión acuosa de copolímero presentó un contenido de sólidos de 50,7% en peso respecto del peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea se determinó en 14,8 °C y el tamaño de partículas se determinó en 141 nm. Los valores de absorción de agua de las películas poliméricas se indican en la tabla 1.

Dispersión de copolímero D2

- 20 En un reactor a presión de 6 L, equipado con un mezclador MIG y 4 dispositivos de dosificación se cargaron inicialmente, a temperatura ambiente y en una atmósfera de nitrógeno 490 g de agua desionizada, 157 g de una solución acuosa de ácido itacónico al 7 % en peso y 73 g de una semilla de poliestireno al 33 % en peso (tamaño de partícula 30 nm, con 16 partes en peso de emulsionante Disponil® LDPS 20) y 5 % en peso de cada una de las alimentaciones 1A, 1B y 2. A continuación se calentó el contenido del reactor, revolviendo (180 rpm) a 90 °C, y al
- 25 alcanzar 85 °C se adicionaron 57 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 3,5 % en peso. Después de 10 minutos se dosificaron, iniciando simultáneamente, las cantidades totales de la alimentación 1A y la alimentación 2 durante 270 minutos y la alimentación 3 durante 300 minutos, de manera continua con flujos de cantidades constantes. Asimismo, de manera simultánea, se dosificó en tal caso el 40% de la cantidad de esta alimentación durante los primeros 150 minutos, a continuación el 50% de la cantidad de esta alimentación durante 60 minutos y
- 30 después el 10% de la cantidad de esta alimentación durante 30 minutos. Durante todo el tiempo de dosificación los flujos de cantidades de las alimentaciones 1A, 1 B y 2 se homogeneizaron brevemente antes de la entrada al reactor mediante un dispositivo de agitación (agitador de hoja, 500 rpm). A continuación, el contenido del reactor se dejó seguir reaccionando por una hora más a 90 °C. Después el contenido del reactor se enfrió a temperatura ambiente y el recipiente a presión se despresurizó a presión atmosférica. El coágulo formado se separó de la dispersión
- 35 mediante filtración a través de un tamiz (abertura de malla 100 µm). Seguidamente, se ajustó a un pH de 7,5 con solución acuosa de amoníaco al 25% en peso.

Alimentación 1A

Mezcla homogénea de

- 700 g de agua desionizada
- 40 63 g de Disponil® FES 27 de la empresa Cognis (28 % en peso)
- 66 g de Lutensol® AT 18 de la empresa BASF (20 % en peso)
- 314 g de una solución acuosa de ácido itacónico al 7 % en peso

Alimentación 1 B

22 g de una solución acuosa de acrilamida al 50% en peso

- 45 Alimentación 2

Mezcla homogénea de
 1408 g de estireno
 31 g de ter.-dodecilmercaptano
 748 g de butadieno

5 Alimentación 3

258 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 3,5 % en peso

10 La dispersión acuosa de copolímero obtenida presentó un contenido de sólidos de 49,4 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea se determinó en 12,7 °C y el tamaño de partícula se determinó en 143 nm. Los valores de absorción de agua de las películas poliméricas se indican en la tabla 1.

Los contenido de sólidos se determinaron en general secando una cantidad definida de la respectiva dispersión acuosa de copolímero (cerca de 5 g) a 140 °C en una cabina de secado hasta constancia en el peso. Se realizaron respectivamente dos mediciones separadas. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor medio de estos dos resultados de medición.

15 La determinación de la temperatura de transición vítrea se efectuó de acuerdo con DIN 53765 por medio de un aparato DSC820, serie TA8000 de la empresa Mettler-Toledo Int. Inc..

20 Los diámetros de partícula medios de las partículas poliméricas se determinaron mediante dispersión dinámica de la luz en una dispersión acuosa de polímero al 0,005 a 0,01 % en peso, a 23 °C, mediante un Autosizer® IIC de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro promedio de la evaluación acumulada (cumulant z-average) de la función de auto correlación medida (norma ISO 13321).

La determinación de la absorción de agua de las películas poliméricas se efectuó de acuerdo con DIN EN ISO 62.

Tabla 1

Dispersión	DC	D1	D2
Dosificación	lineal	En etapas	En etapas
Contenido de sólidos [%]	48,4	50,7	49,4
Temperatura de transición vítrea [°C]	14,3	14,1	12,7
Tamaño de partícula [nm]	143	141	143
Absorción de agua [%]	2,61	1,57	1,03

REIVINDICACIONES

1. Método para proteger sustratos metálicos frente a la corrosión el cual comprende los pasos de

I) producir un polímero mediante polimerización en emulsión el cual contiene como componentes de síntesis en forma copolimerizada

5 (A) al menos un compuesto vinilaromático,

(B) al menos un compuesto con dos enlaces dobles conjugados, etilénicamente insaturados,

(C) al menos un compuesto etilénicamente insaturado seleccionado del grupo constituido por compuestos con al menos una función amida e hidroxialquil(met)acrilatos,

10 (D) opcionalmente al menos otro compuesto diferente de los compuestos (A) y (C) con un enlace doble etilénicamente insaturado, y

(E) opcionalmente al menos otro compuesto diferente de los compuestos (B) con al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados,

15 en cuyo caso al menos una parte de los monómeros se dosifican a la mezcla de reacción durante la polimerización por un cierto lapso de tiempo (tiempo de dosificación) y en cuyo caso en la primera mitad del tiempo de dosificación a la mezcla de reacción se dosifican menos de la mitad de la cantidad total del monómero (C),

II) opcionalmente mezclar el polímero obtenido de esta manera con al menos un producto auxiliar seleccionado del grupo constituido por agentes de control de flujo, espesantes, antiespumantes, materiales de carga, pigmentos, auxiliares de dispersión para pigmentos, inhibidores de corrosión y pigmentos anticorrosivos activos,

III) aplicar la composición de recubrimiento sobre el sustrato metálico y

20 IV) secar el recubrimiento a una temperatura desde temperatura ambiente hasta 100 °C durante un lapso de tiempo de algunos minutos a varios días.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el monómero (A) es estireno.

3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el monómero (B) es 1,3-butadieno.

25 4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el monómero (C) es acrilamida.

5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el monómero (C) se selecciona del grupo constituido por N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

30 6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el monómero (C) se selecciona del grupo constituido por acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y metacrilato de 4-hidroxibutilo.

7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición de los polímeros en emulsión es tal como sigue:

35 (A) 40 a 80 % en peso,

(B) 20 a 60 % en peso,

(C) 0,1 a 10 % en peso,

(D) 0 a 30 % en peso,

(E) 0 a 5 % en peso,

con la condición de que la suma sea siempre de 100% en peso.

8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en la primera mitad del tiempo de dosificación a la mezcla de reacción no se dosifica más de 45% en peso de la cantidad total del monómero (C).
- 5 9. Método según la reivindicación 8, **caracterizado porque** en los últimos 5% del tiempo de dosificación ya no se dosifica más monómero (C).
- 10 10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sustrato metálico se selecciona del grupo constituido por hierro, acero, cinc, aleaciones de cinc, aluminio y aleaciones de aluminio.
- 10 11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado porque** la superficie del sustrato metálico se recubre con cinc, aluminio o sus aleaciones, galvanizado de baño caliente, electrogalvanizado, cincado o se recubre previamente con imprimadores.
12. Uso de los polímeros en emulsión según el paso I) de la reivindicación 1 para la protección de sustratos metálicos frente a la corrosión.