

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 638**

51 Int. Cl.:

C08L 51/00 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 2/30 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2007 PCT/US2007/065934**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2007 WO07118111**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2007 E 07760076 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2007818**

54 Título: **Dispersiones eléctricamente neutras y procedimiento de preparación de las mismas**

30 Prioridad:

07.04.2006 US 400623
07.04.2006 US 399816

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

TAKAMURA, KOICHI y
BURGHART, ARMIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 614 638 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersiones eléctricamente neutras y procedimiento de preparación de las mismas

Antecedentes de la invención

5 La invención se refiere a dispersiones poliméricas, también conocidas como látex, particularmente a dispersiones poliméricas que son eléctricamente neutras o levemente aniónicas que pueden utilizarse para producir dispersiones poliméricas aniónicas o catiónicas.

10 Las dispersiones poliméricas o látex consisten en pequeñas partículas de polímeros, que varían normalmente en tamaño desde 60 nm hasta 250 nm, dispersadas en agua. Se producen normalmente utilizando polimerización en emulsión, y pueden utilizarse en un amplio intervalo de aplicaciones industriales, incluyendo pinturas, revestimientos de papel, revestimientos selladores, membranas impermeabilizantes, adhesivos, entramado de fondo para alfombras, tintas de impresión, tela no tejida, acabado de cuero, productos obtenidos por inmersión, modificaciones de asfalto y hormigón, aplicaciones médicas y la modificación de materiales plásticos. Los copolímeros de estireno-butadieno, poliácridatos y polímeros de acetato de vinilo representan el 95 % de la producción total de dispersiones poliméricas en todo el mundo. Cuando se secan a temperaturas superiores a la temperatura mínima de formación de películas de la dispersión polimérica, las dispersiones poliméricas forman una película polimérica que puede ser transparente u opaca, dura o pegajosa, y plástica o elástica, en función de las propiedades particulares de la dispersión polimérica. Aunque una película polimérica puede no ser visible después del secado, a menudo proporciona propiedades críticas al producto final.

20 La mayoría de las dispersiones poliméricas comerciales se cargan negativamente debido a la presencia de tensioactivos aniónicos y ácidos de vinilo copolimerizables añadidos a la fórmula durante la polimerización en emulsión. Este procedimiento de producción de dispersiones poliméricas aniónicamente cargadas se denominan a menudo carboxilación. La carboxilación se utiliza ampliamente para producir dispersiones poliméricas aniónicamente cargadas utilizadas en un amplio intervalo de aplicaciones, incluyendo revestimiento de papel, pintura, entramado de fondo para alfombras, y adhesivos.

25 En algunas aplicaciones específicas, tales como fabricación de papel, encolado del papel y pavimento asfáltico a base de emulsión, se desean dispersiones poliméricas catiónicamente cargadas en lugar de aniónicamente cargadas. Un procedimiento conocido de producción de dispersiones poliméricas catiónicamente cargadas utiliza un tensioactivo catiónico, un polielectrolito catiónico y una pequeña cantidad de monómeros con grupos funcionales catiónicos que pueden copolimerizarse junto con otros monómeros principales, tales como derivados de estireno, dieno y acrilato, para producir la dispersión polimérica. No obstante, las fábricas que utilizan este procedimiento de producción de polímeros catiónicos deben permanecer aisladas de las fábricas que producen dispersiones poliméricas aniónicas, ya que la contaminación cruzada de las dos dispersiones poliméricas cargadas de forma diferente puede provocar la formación inmediata de coágulos.

35 Otro procedimiento de producción de dispersiones poliméricas catiónicamente cargadas es transformar una dispersión polimérica negativamente cargada a una catiónicamente cargada mediante la adición de un tensioactivo catiónico. Este procedimiento, a menudo denominado volteo, se ha ejercido comercialmente durante al menos 30 años con látex de caucho de poliestireno butadieno aniónico (CEB). Este procedimiento de volteo se limita a un intervalo muy estrecho de dispersiones poliméricas y es difícil de emplear con la mayoría de dispersiones poliméricas carboxiladas. La patente de Estados Unidos n.º 5.045.576 asignada a Dow Chemical describe un procedimiento de volteo de un látex de poli(estireno-butadieno) carboxilado para producir una dispersión polimérica catiónica que puede utilizarse en aplicaciones de asfalto. En el procedimiento de volteo descrito en la patente de Estados Unidos n.º 5.045.576, una gran cantidad de un emulsionante no iónico con un alto peso molecular de óxido de polietileno ((OE)_m), en el que m > 20) se añade a la dispersión polimérica antes de añadir el emulsionante catiónico. El pH de la dispersión se reduce después añadiendo una solución acuosa de ácido inorgánico.

45 Una desventaja de las dispersiones poliméricas producidas a través del procedimiento de volteo descrito es que una película polimérica preparada a partir de la dispersión polimérica es muy sensible al agua, dando como resultado una baja resistencia a la tracción en húmedo con un alto grado de adsorción de agua. Otra desventaja de las dispersiones poliméricas producidas con el procedimiento de volteo descrito es que, en aplicaciones de asfalto, la presencia de los tensioactivos reduce la adherencia del asfalto al agregado. Esta reducción de adherencia provoca la separación prematura del asfalto de la superficie del agregado por el tráfico durante la vida útil del pavimento.

50 Otro procedimiento de producción de dispersiones poliméricas, particularmente dispersiones de poli(etileno-vinil-acetato) o policloropreno, comprende la polimerización de los monómeros en presencia de polímeros no iónicos de alto peso molecular solubles en agua. Estas moléculas poliméricas no iónicas se adsorben en la superficie de partículas poliméricas durante el procedimiento de polimerización en emulsión y actúan como un coloide protector para mantener la estabilidad de la dispersión. No obstante, una desventaja por utilizar estos tipos de coloides protectores es que una película polimérica preparada a partir de una dispersión polimérica que incluye estos coloides protectores es sensible al agua y muestra un alto grado de absorción de agua y una baja resistencia a la tracción en húmedo. Por consiguiente, las dispersiones poliméricas producidas utilizando estos coloides protectores

sufren los mismos problemas que las dispersiones poliméricas producidas utilizando el procedimiento de volteo. Una dispersión de policloropreno producida utilizando estos coloides protectores (Neopreno de DuPont Elastomers) se ha utilizado para diversas aplicaciones desde la década de 1950.

5 El documento EP0795591 desvela un procedimiento de producción de una dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente, que comprende la polimerización de uno o más monómeros no iónicos en presencia de al menos un tensioactivo no iónico, en el que la etapa de polimerización se produce en ausencia de tensioactivos iónicos.

10 Las dispersiones poliméricas estabilizadas con un coloide protector mediante el procedimiento descrito anteriormente pueden combinarse con un tensioactivo catiónico para producir una emulsión catiónica. No obstante, una desventaja para la producción de emulsiones catiónicas de esta forma es que solo los tipos limitados de tensioactivos catiónicos pueden utilizarse para producir las dispersiones poliméricas. Además, la emulsión resultante puede ser en realidad demasiado estable, y el exceso de estabilidad puede dificultar la capacidad de la dispersión polimérica para endurecer ciertas aplicaciones, tales como emulsiones asfálticas de endurecimiento rápido.

15 Debido a las limitaciones anteriormente discutidas en los procedimientos de producción de dispersiones poliméricas catiónicas, sería deseable producir una dispersión polimérica catiónica en la que la película polimérica seca resultante es muy resistente al agua; absorbe muy poca agua y mantiene una alta resistencia a la tracción en húmedo. También se desea que estas dispersiones poliméricas puedan utilizarse en un amplio intervalo de pHs desde condiciones ácidas a alcalinas. Es más, sería deseable producir una dispersión polimérica que pudiese mantener su estabilidad coloidal en presencia de diversos tipos de tensioactivos catiónicos y polielectrolitos catiónicos, tales como los utilizados normalmente para la fabricación de papel, el encolado del papel y las aplicaciones de pavimentación de carreteras. Asimismo sería deseable poder utilizar fábricas existentes de dispersiones poliméricas aniónicas para producir dispersiones poliméricas que pueden ser transformadas en dispersiones poliméricas catiónicas con las propiedades deseadas descritas en la presente memoria.

Breve resumen de la invención

25 La presente invención supera los problemas de la técnica anterior proporcionando un procedimiento de producción de una dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente que comprende la polimerización de uno o más monómeros no iónicos en presencia de al menos un tensioactivo no iónico que comprende un aducto de óxido de alquileo de un alcohol alquílico, el alcohol alquílico tiene 10 a 16 átomos de carbono, en el que el número de grupos óxido de alquileo es inferior o igual a 14 y en el que dicha etapa de polimerización se produce en ausencia de tensioactivos iónicos. Más preferentemente, al menos un tensioactivo no iónico incluye un tensioactivo no iónico que comprende un aducto de óxido de etileno (OE)_m y/u óxido de propileno (OP)_n de un alcohol alquílico, el alcohol alquílico tiene 10 a 16 átomos de carbono, en el que (m+n) ≤ 14. La temperatura del punto de turbidez del tensioactivo no iónico es inferior a la temperatura de polimerización utilizada en la etapa de polimerización. Mediante el uso del tensioactivo no iónico de la invención, puede producirse una dispersión polimérica coloidalmente estable, por ejemplo, por polimerización en emulsión.

Fue sorprendente e inesperado que utilizando un tensioactivo no iónico, particularmente un aducto de óxido de alquileo de un alcohol alquílico, el alcohol alquílico tiene 10 a 16 átomos de carbono, en el que el número de grupos óxido de alquileo es inferior o igual a 14, y más particularmente un tensioactivo no iónico que comprende un aducto de óxido de etileno (OE)_m y/u óxido de propileno(OP)_n con (m+n) ≤ 14 de un alcohol alquílico, el alcohol alquílico tiene 10 a 16 átomos de carbono, al tiempo que se elimina el tensioactivo aniónico utilizado convencionalmente en la polimerización en emulsión no se provoca la inestabilidad de la dispersión polimérica durante el procedimiento de polimerización en emulsión, particularmente cuando la reacción de polimerización se realiza por encima del punto de turbidez del tensioactivo no iónico.

45 El tensioactivo no iónico utilizado de acuerdo con la invención comprende preferentemente un aducto de óxido de etileno (OE)_m y/u óxido de propileno(OP)_n de un alcohol alquílico, el alcohol alquílico tiene 10 a 16 átomos de carbono, en el que (m+n) ≤ 14, más preferentemente con (m+n) ≤ 12, más preferentemente con (m+n) ≤ 10 (por ejemplo 6 ≤ (m+n) ≤ 10). Al menos un tensioactivo anfótero también puede utilizarse en la etapa de polimerización. Los monómeros utilizados para producir el polímero de acuerdo con la invención pueden incluir preferentemente estireno, al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros de (met)acrilato, y preferentemente (met)acrilamida o derivados de los mismos. Alternativamente, los monómeros pueden incluir preferentemente estireno y butadieno, opcionalmente al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros de (met)acrilato, y preferentemente (met)acrilamida o derivados de los mismos. El medio de dispersión en la etapa de polimerización incluye preferentemente agua, produciendo así una dispersión polimérica acuosa. Además, un procedimiento de polimerización en emulsión se utiliza preferentemente para producir la dispersión polimérica de la invención y un látex de siembra, tal como un látex de siembra a base de poliestireno se utiliza preferentemente en el procedimiento de polimerización en emulsión.

La dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente producida de acuerdo con la invención también puede utilizarse para producir tanto dispersiones poliméricas aniónicas como catiónicas. Por lo tanto, tanto las dispersiones poliméricas aniónicas como catiónicas pueden producirse utilizando la mayor parte del mismo equipo convencional

de polimerización en emulsión en la misma fábrica sin causar coagulación y otros problemas asociados con la contaminación cruzada.

En particular, la invención incluye un procedimiento de producción de una dispersión polimérica catiónicamente cargada, que comprende las etapas de producción de la dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente
5 polimerizando uno o más monómeros a una temperatura de polimerización en presencia de un tensioactivo no iónico que comprende un aducto de óxido de etileno (OE)_m y/u óxido de propileno (OP)_n de un alcohol alquílico, el alcohol alquílico tiene 10 a 16 átomos de carbono, en el que (m+n) ≤ 14, en el que la polimerización se produce en ausencia de tensioactivos aniónicos, y añadiendo uno o más de un emulsionante catiónico y un electrolito catiónico a la dispersión para producir la dispersión polimérica catiónicamente cargada. Además, la invención también incluye un
10 procedimiento de producción de una dispersión polimérica aniónicamente cargada, que comprende las etapas de producción del polímero esencialmente neutro eléctricamente como se ha descrito, en el que la polimerización se produce en ausencia de tensioactivos aniónicos, y añadiendo uno o más de un emulsionante aniónico y un electrolito aniónico a la dispersión para producir la dispersión polimérica aniónicamente cargada.

La presente invención también incluye una dispersión polimérica producida por los procedimientos descritos anteriormente. Además, la invención incluye un procedimiento de producción de una película polimérica que comprende la producción de una dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente, catiónica o aniónica por los procedimientos descritos anteriormente y de evaporación del medio de dispersión en la dispersión polimérica.

Estas y otras características y ventajas de la presente invención resultarán más fácilmente evidentes para los expertos en la materia tras la consideración de la siguiente descripción detallada, que describe tanto las
20 realizaciones preferentes como alternativas de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora más detalladamente en lo sucesivo en el que algunas, pero no todas las realizaciones, de la invención se describen. De hecho, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como una limitación a las realizaciones expuestas en la presente memoria; más bien, estas
25 realizaciones se proporcionan para que esta divulgación satisfaga los requisitos legales aplicables. Muchas modificaciones y otras realizaciones de las invenciones expuestas en la presente memoria vendrán a la mente de un experto en la materia a la que pertenecen estas invenciones que tienen el beneficio de las enseñanzas presentadas en las descripciones anteriores. Por lo tanto, ha de entenderse que las invenciones no deben limitarse a las realizaciones específicas desveladas y que las modificaciones y otras realizaciones tienen por objeto incluirse en el ámbito de las reivindicaciones adjuntas. Aunque en la presente memoria se emplean términos específicos, solo se
30 utilizan en un sentido genérico y descriptivo y no con fines de limitación. El término "que comprende" y sus variantes, como se utiliza en la presente memoria, se utiliza como sinónimo del término "que incluye" y sus variantes y son términos abiertos, no limitantes.

La dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente de acuerdo con la invención puede prepararse utilizando una dispersión, mini-emulsión, o un procedimiento de polimerización en emulsión, y preferentemente se
35 utiliza un procedimiento de polimerización en emulsión. El procedimiento de polimerización en emulsión puede ser continuo, por lotes, o semicontinuo de acuerdo con la invención y es preferentemente un procedimiento semicontinuo. El procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizar un único reactor o una serie de reactores que entenderán con facilidad los expertos en la materia. Por ejemplo, una revisión de las técnicas de polimerización heterofásicas se proporciona en M. Antonelli y K. Tauer, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, vol. 204, págs. 207-219.
40

La dispersión polimérica de la invención se prepara preferentemente cargando en primer lugar un reactor con un látex de siembra, agua y opcionalmente al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos uno de los monómeros y/o porciones de los mismos. El látex de siembra ayuda a iniciar la polimerización y ayuda a producir un polímero que
45 tiene un tamaño de partículas consistente. Se puede utilizar cualquier látex de siembra apropiado para la reacción específica del monómero y preferentemente se utiliza una siembra de poliestireno. La carga inicial normalmente incluye asimismo un agente quelante o complejante, tal como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Otros compuestos, tales como tampones pueden ser añadidos al reactor para proporcionar el pH deseado para la reacción de polimerización en emulsión. Por ejemplo, bases o sales básicas, tales como KOH o pirofosfato de tetrasodio pueden utilizarse para incrementar el pH mientras que los ácidos o las sales ácidas pueden utilizarse para disminuir
50 el pH. La carga inicial puede entonces calentarse a una temperatura igual o cercana a la temperatura de reacción, por ejemplo, entre 50 °C y 100 °C. Preferentemente, la carga inicial se calienta a una temperatura comprendida entre 70 °C y 95 °C.

Después de la carga inicial, los monómeros que se van a utilizar en la polimerización pueden introducirse de forma continua en un reactor en una o más corrientes de suministro de monómero. Los monómeros pueden suministrarse
55 como una pre-emulsión en un medio acuoso, particularmente si se utilizan monómeros de acrilato en la polimerización. Normalmente, una corriente de suministro iniciador también se añade de forma continua al reactor a la vez que se añade la corriente de suministro de monómeros, aunque también puede ser deseable incluir al menos una porción de la solución iniciadora en el reactor antes de añadir una pre-emulsión de monómeros si se utiliza una en el procedimiento. Las corrientes de suministro de monómeros e iniciador se añaden normalmente de forma

continua al reactor durante un periodo de tiempo predeterminado (por ejemplo, 1,5-5 horas) para provocar la polimerización de los monómeros y producir de este modo la dispersión polimérica. El tensioactivo no iónico de acuerdo con la invención y cualquier otro tensioactivo también se añaden normalmente en este momento como parte o bien de la corriente de monómeros o bien de la corriente de suministro iniciador aunque pueden proporcionarse en una corriente de suministro distinta. Además, uno o más tampones pueden incluirse en cualquiera de las corrientes de suministro de monómeros o iniciador o proporcionarse en una corriente de suministro distinta para modificar o mantener el pH del reactor.

Como se ha mencionado anteriormente, la corriente de suministro de monómeros puede incluir uno o más monómeros. Los monómeros pueden introducirse en una o más corrientes de suministro, cada corriente incluye uno o más de los monómeros que se utilizan en el procedimiento de polimerización. Por ejemplo, estireno y butadieno se proporcionan normalmente en corrientes de suministro de monómeros distintas y también pueden añadirse como una pre-emulsión cuando se utilizan de conformidad con la invención. También puede resultar ventajoso retrasar el suministro de ciertos monómeros para proporcionar ciertas propiedades poliméricas o proporcionar una estructura en capas (por ejemplo, una estructura central/de carcasa). De conformidad con la invención, se puede proporcionar un monómero en el procedimiento de polimerización para producir un homopolímero aunque normalmente se copolimerizan dos o más monómeros para producir un copolímero.

Los monómeros para su uso en la invención son preferentemente monómeros no iónicos. Monómeros no iónicos a modo de ejemplo incluyen estireno, alquilo C1-C8 y ésteres de ácido acrílico y metacrílico hidroxialquilo C2-C8 (por ejemplo, acrilato de etilo; metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo; acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de hidroxipropilo; metacrilato de hidroxipropilo; (met)acrilato de dimetilhidroxipropil, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, y metacrilato de 2-hidroxibutilo), metacrilato de 2-acetoacetoxietilo (AAEM), diacrilato de 1,4-butanodiilo, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilmetilacetamida, ésteres vinílicos (por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, y caprolato de vinilo), divinilbenceno, vinyltrietoxisilano, t-butilestireno, isopropilestireno, p-cloroestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dienos C4-C8 (por ejemplo, butadieno), isopreno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y mezclas de los mismos. Los monómeros utilizados de acuerdo con la invención pueden incluir monómeros de reticulación, tales como butanedieno, diacrilato de 1,4-butanodiilo, y divinilbenceno.

Los monómeros para su uso en la invención también pueden incluir una pequeña cantidad (0,5 % en peso o menos, en base al peso total de monómeros) de uno o más monómeros iónicos. Los monómeros a modo de ejemplo incluyen monómeros de ácido carboxílico (por ejemplo, ácido itacónico, ácido fumárico, y ácido (met)acrílico).

En una realización preferente de la invención, los monómeros incluyen estireno y al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros de (met)acrilato para producir un látex de estireno-acrílico. Más preferentemente, los monómeros de (met)acrilato de acuerdo con la invención incluyen uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, y metilmetacrilato. Los monómeros también incluyen preferentemente acrilamida, metacrilamida y derivados de los mismos (por ejemplo, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-t-butilacrilamida, y N-metilolacrilamida) para aumentar la estabilidad de la dispersión.

En otra realización preferente de la invención, los monómeros polimerizados incluyen estireno y butadieno para producir un látex de estireno-butadieno. Además de estireno y butadieno, los monómeros polimerizados en la presente realización pueden incluir opcionalmente al menos un monómero adicional. Se puede añadir preferentemente (met)acrilamida o derivados de la misma para aumentar la dispersión o la estabilidad coloidal de la dispersión. Además, se pueden añadir monómeros, tales como monómeros de éster de (met)acrilato, incluyendo 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato y metilmetacrilato.

En aún otra realización preferente de la invención, un polímero acrílico lineal puede producirse utilizando los monómeros de acrilato y metacrilato anteriormente enumerados. Para los acrílicos lineales, se puede añadir metacrilamida o derivados de los mismos para aumentar la estabilidad de la dispersión.

El peso molecular de los polímeros producidos de acuerdo con la invención puede ajustarse mediante la adición de una pequeña cantidad de reguladores del peso molecular, generalmente hasta 2 % en peso, en base a los monómeros que son polimerizados. Los reguladores particulares que pueden utilizarse son compuestos tio orgánicos, preferentemente *terc*-dodecilmercaptano, y también alcoholes y aldehídos alílicos.

La corriente de suministro iniciador utilizada de acuerdo con la invención puede incluir al menos un iniciador o un sistema iniciador que se utiliza para provocar la polimerización de los monómeros en la corriente de suministro de monómeros. La corriente iniciadora también puede incluir agua y otros componentes deseados apropiados para que se inicie la reacción de monómeros. El iniciador puede ser cualquier iniciador conocido en la materia para su uso en la polimerización en emulsión, tal como iniciadores azo; amonio, potasio o persulfato de sodio; o un sistema redox que incluye normalmente un oxidante y un agente reductor. Sistemas de iniciación redox utilizados habitualmente se describen por ejemplo, por A.S. Sarac en *Progress in Polymer Science* 24, 1149-1204 (1999). Los iniciadores preferentes incluyen iniciadores azo y soluciones acuosas de persulfato de sodio. La corriente iniciadora puede

incluir opcionalmente uno o más tampones o reguladores del pH, tales como los descritos anteriormente.

Además de los monómeros y el iniciador, se introduce un agente tensioactivo no iónico en el reactor. El tensioactivo no iónico puede proporcionarse en la carga inicial del reactor, puede proporcionarse en la corriente de suministro de monómeros, puede proporcionarse en una corriente de suministro acuosa, puede proporcionarse en una pre-emulsión, puede proporcionarse en la corriente iniciadora, o una combinación de los mismos. El tensioactivo no iónico también puede proporcionarse como una corriente continua distinta al reactor. El tensioactivo no iónico se proporciona normalmente en una cantidad de 1-5 % en peso, en base al peso total de monómeros y tensioactivos, y se proporciona preferentemente en una cantidad inferior a 2 % en peso.

El tensioactivo no iónico preferente de acuerdo con la invención comprende un aducto de óxido de alquileo de un alcohol alquílico que tiene menos de o igual a 14 grupos óxido de alquileo, preferentemente menos de o igual a 12 grupos óxido de alquileo, y más preferentemente menor que o igual a 10 grupos óxido de alquileo (por ejemplo, entre 6 y 10 grupos óxido de alquileo). El tensioactivo no iónico más preferente comprende un aducto de óxido de etileno (OE)_m y/u óxido de propileno (OP)_n de un alcohol alquílico, en el que (m+n) ≤ 14, preferentemente (m+n) ≤ 12, y más preferentemente (m+n) ≤ 10 (por ejemplo, 6 ≤ (m+n) ≤ 10). El tensioactivo no iónico puede comprender un aducto de óxido de etileno de un alcohol (con n=0), un aducto de óxido de propileno de un alcohol (con m=0) o una combinación de un aducto de óxido de etileno y óxido de propileno (con m > 0 y n > 0) de un alcohol. En el caso de m > 0 y n > 0, el óxido de etileno y óxido de propileno pueden proporcionarse como un copolímero en bloques o un copolímero al azar. Más preferentemente, el tensioactivo no iónico preferente es un aducto de óxido de etileno de un alcohol alquílico, con n=0. El alcohol alquílico es preferentemente un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que tiene un único grupo hidroxilo, preferentemente un grupo hidroxilo terminal, que está etoxilado. El grupo alquilo incluye 10 a 16 átomos de carbono. Los emulsionantes no iónicos particularmente preferentes son aductos de óxido de etileno (OE)_m de un alcohol tridecílico, en el que m = 6, 8, o 10, tales como los disponibles en BASF bajo la marca comercial ICONOL™. El término "no iónico", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a materiales que no se disocian en la dispersión en especies cargadas positiva y negativamente.

De conformidad con la invención, el tensioactivo no iónico según la invención tiene preferentemente una temperatura de punto de turbidez por debajo de la temperatura de polimerización utilizada para producir la dispersión polimérica cuando la polimerización se encuentra en una solución acuosa. La temperatura de punto de turbidez, también conocida como punto de turbidez, temperatura de turbidez, o temperatura de inversión de la solubilidad, es la temperatura en la cual la solución del tensioactivo no iónico se vuelve turbia (es decir, igual y superior a esa temperatura, la solución parece turbia o tibia). Como se utiliza en la presente memoria, la temperatura de punto de turbidez se refiere al punto de turbidez de una solución acuosa del tensioactivo al 1 %. La temperatura de punto de turbidez puede determinarse por observación visual de la solución sobre un intervalo de temperaturas, o por mediciones de dispersión de luz. Como se utiliza en la presente memoria, la temperatura de punto de turbidez se determina mediante la norma ASTM D-2024-65R03. Preferentemente, la temperatura de punto de turbidez para una solución acuosa de agente tensioactivo no iónico al 1 % oscila entre 30 °C y 90 °C, más preferentemente entre 35 °C y 85 °C. Para los aductos de óxido de etileno (OE)_m preferentes de un alcohol tridecílico, en el que m = 6, 8 o 10, las temperaturas de punto de turbidez se comprenden entre 38-43 °C 40-45 °C y 73-82 °C, respectivamente. El tensioactivo no iónico también tiene preferentemente un EHL (equilibrio hidrófilo-lipófilo) a temperatura ambiente, tal como 8 < EHL < 15. Más preferentemente, el EHL es 14 o menos.

Además del tensioactivo no iónico de la invención, también puede ser deseable incluir un tensioactivo no iónico adicional. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen éteres alquílicos de polioxialquileo y éteres alquilfenílicos de polioxialquileo (por ejemplo, éter monoetilico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter laurílico de polioxietileno, éter estearílico de polioxietileno, y éter nonilfenílico de polioxietileno); copolímeros en bloque de oxietileno-oxipropileno; ésteres de ácidos grasos de sorbitán (por ejemplo, monolaurato de sorbitán disponible como SPAN® 20 de Merck Schuchardt OHG, monooleato de sorbitán disponible como SPAN® 80 de Merck Schuchardt OHG, y trioleato de sorbitán disponible como SPAN® 85 de Merck Schuchardt OHG); ésteres de ácidos grasos de sorbitán polioxietileno (por ejemplo, monolaurato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 20 y TWEEN® 21 de Uniqema, monopalmitato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 40 de Uniqema, monoestearato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 60, TWEEN® 60K, y TWEEN® 61 de Uniqema, monooleato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 80, TWEEN® 80K, y TWEEN® 81 de Uniqema, y trioleato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 85 de Uniqema); ésteres de ácidos grasos de sorbitol polioxietileno (por ejemplo, sorbitol polioxietileno del ácido tetraoleico); ésteres de ácidos grasos de glicerina (por ejemplo monooleato de glicerol); ésteres de ácidos grasos de glicerina polioxietileno (por ejemplo, glicerina polioxietileno del ácido monoesteárico, glicerina polioxietileno del ácido monooleico); ésteres de ácidos grasos de polioxietileno (por ejemplo, monolaurato de polietilenglicol y monooleato de polietilenglicol); alquilamina de polioxietileno; y glicoles de acetileno.

Puede resultar útil incluir uno o más tensioactivos anfóteros en la etapa de polimerización. Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos. n.º 6.540.822. Un tensioactivo anfótero a modo de ejemplo para su uso en la invención es el tensioactivo REDICOTE® E-7000, que está disponible en Akzo Nobel.

Aunque los tensioactivos no iónicos o anfóteros adicionales pueden combinarse con el tensioactivo no iónico de la invención, un tensioactivo aniónico normalmente no se incluye en la reacción de polimerización en emulsión. Además, un tensioactivo catiónico preferentemente no se utiliza en la reacción de polimerización en emulsión de conformidad con la invención.

Una vez que se completó la polimerización, la dispersión polimérica se separa de manera preferente químicamente disminuyendo de ese modo su contenido residual en monómeros. Este procedimiento de separación puede incluir una etapa de separación química y/o una etapa de separación física. Preferentemente, la dispersión polimérica se separa químicamente por adición continua de un oxidante, tal como un peróxido (por ejemplo, t-butilhidroperóxido) y un agente reductor (por ejemplo, bisulfito de sodio-acetona), u otro par redox al reactor a una temperatura elevada y durante un predeterminado periodo de tiempo (por ejemplo, 0,5 horas). Los pares redox adecuados se describen por A.S. Sarac en *Progress in Polymer Science* 24, 1149-1204 (1999). Un antiespumante opcional también puede añadirse si es necesario antes o durante la etapa de separación. En una etapa de separación física, una corriente de agua o vapor se utiliza para eliminar los monómeros no polimerizados en la dispersión. Una vez se ha completado la etapa de separación, el pH de la dispersión polimérica puede ajustarse y pueden añadirse un biocida u otros aditivos. Se pueden añadir opcionalmente tensioactivos catiónicos, aniónicos y/o anfóteros después de la etapa de separación o en un momento posterior si se desea en el producto final para proporcionar una dispersión polimérica catiónica o aniónica. Las partículas poliméricas de la dispersión polimérica resultante tienen preferentemente un tamaño medio de partículas de 100 a 500 nm, más preferentemente de 130-250 nm. Las partículas poliméricas preparadas de acuerdo con la invención se caracterizan por tener una estrecha distribución de tamaño de partículas. Específicamente, la distribución promedia en volumen resultante de partículas poliméricas en la dispersión polimérica tiene preferentemente una desviación estándar inferior a 30 %.

Una vez que se completa la reacción de polimerización, y se completa la etapa de separación, la temperatura del reactor se reduce, haciendo, en consecuencia, que el tensioactivo no iónico sea soluble en agua. Si bien no se desea quedar ligado a teoría alguna, se cree que la cadena de hidrocarburo del tensioactivo no iónico inmoviliza el tensioactivo en las partículas de monómero hinchadas, y el tensioactivo queda atrapado físicamente en la cadena polimérica. Por otra parte, se cree que la cadena hidrófila $(OE)_m$ y/u $(OP)_n$ se mantiene en la interfase partícula/agua polimérica y se extiende hacia la fase acuosa, que proporciona estabilidad coloidal para la dispersión polimérica. Por lo tanto, aunque la temperatura se encuentre por debajo de la temperatura de punto de turbidez del tensioactivo no iónico, las moléculas del tensioactivo no migran a la fase acuosa. Por consiguiente, puesto que hay cantidades limitadas de tensioactivo no iónico libre en la fase acuosa del látex, se cree que las propiedades mecánicas de la película seca no se ven afectadas negativamente por la presencia de los tensioactivos no iónicos.

La dispersión polimérica después de la etapa de polimerización de acuerdo con la invención es esencialmente neutra eléctricamente en la que hay o bien grupos esencialmente no cargados en el polímero o bien hay un equilibrio de grupos esencialmente cargados aniónicos y catiónicos en el polímero. La movilidad electroforética (μ) de la dispersión polimérica puede utilizarse para medir el potencial zeta para mostrar la carga de la dispersión polimérica aunque se observa que la medición puede indicar un carácter aniónico aún cuando la dispersión polimérica es esencialmente eléctrica neutra. Por ejemplo, la dispersión polimérica resultante puede tener una carga superficial negativa baja debido a la presencia de grupos injertados con sulfato cuando se utiliza un iniciador de persulfato o debido a que las moléculas de agua son absorbidas en la superficie polimérica. No obstante, la dispersión polimérica de la invención podría clasificarse como una dispersión polimérica esencialmente eléctrica neutra, ya que es neutra y no iónica en términos de la estabilidad de la dispersión y actúa con un carácter no iónico tras la adición de tensioactivos aniónicos o catiónicos, electrolitos, o electrolitos de alta valencia. Ejemplos de dispersiones que son esencialmente neutras eléctricamente en términos de estabilidad de la dispersión y que actúan con un carácter no iónico, pero que tienen mediciones de potencial zeta iónicas se proporcionan en S. Usui, Y. Imamura y E. Barouch, *Destabilization of oil-in-water emulsion with inorganic electrolytes in the absence and in the presence of sodium dodecyl sulfate*, *J. Dispersion Science and Technology* 8(4), 359-384 (1987) (*measured zeta potential of decane particles as a function of electrolyte concentration show strongly negatively charged even without the anionic surfactant*) y S. Usui y H. Sasaki, *Zeta potential measurements of bubbles in aqueous surfactant solutions*, *J. Colloid and Interface Science*, 65(1), 36-45 (1978) (*zeta potential of argon gas bubbles in the presence of nonionic surfactant C₁₂POE measures highly negative*).

Las dispersiones poliméricas preparadas con tensioactivos no iónicos y monómeros copolimerizables no iónicos de acuerdo con la invención pueden combinarse con las soluciones de tensioactivo catiónico o aniónico o electrolitos en un amplio intervalo pHs sin causar la coagulación. Por lo tanto, tanto las dispersiones poliméricas aniónicas (cargadas negativamente) como catiónicas (cargadas positivamente) pueden producirse utilizando la mayor parte del mismo equipo convencional de polimerización en emulsión en la misma fábrica sin causar coagulación y otros problemas asociados con la contaminación cruzada. Las dispersiones poliméricas de la invención también se pueden combinar con dispersiones poliméricas que tienen cargas catiónicas o aniónicas en una relación de combinación superior del 0 % al 30 % de la dispersión cargada a la dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente de la invención para producir una emulsión polimérica catiónica o aniónica.

En una realización de la invención, la dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente resultante puede combinarse con uno o más de un tensioactivo catiónico o polielectrolitos catiónicos para producir una emulsión polimérica catiónica. Los tensioactivos y polielectrolitos catiónicos adecuados incluyen sales de alquilamina, sales de

amonio cuaternario, tensioactivos catiónicos disponibles en Akzo Nobel bajo la marca comercial REDICOTE® (tal como REDICOTE® 4819, REDICOTE® E-64R, REDICOTE® E-5, REDICOTE® E-9, REDICOTE® E-9A, REDICOTE® E-11, REDICOTE® E-16, REDICOTE® E-44, REDICOTE® E-120, REDICOTE® E-250, REDICOTE® E-2199, REDICOTE® E-4868, REDICOTE® C-346, REDICOTE® C-404, REDICOTE® C-450, y REDICOTE® C-471), tensioactivos catiónicos disponibles en MeadWestvaco bajo las marcas comerciales INDULIN® y AROSURF® (tales como INDULIN® 814, INDULIN® AMS, INDULIN® DF-30, INDULIN® DF-40, INDULIN® DF-42, INDULIN® DF-60, INDULIN® DF-80, INSULIN® EX, INDULIN® FRC, INDULIN® MQK, INDULIN® MQK-1M, INDULIN® MQ3, INDULIN® QTS, INDULIN® R-20, INDULIN® SBT, INDULIN® W-1, e INDULIN® W-5), ASFIER® N480 disponible en Kao Specialties Americas, CYPRO™ 514 disponible en Cytec Industries, polietileniminas, tales como las disponibles en BASF bajo la marca comercial POLYMIN® (tal como POLYMIN® SK, POLYMIN® SKA, POLYMIN® 131, POLYMIN® 151, POLYMIN® 8209, POLYMIN® P, y POLYMIN® PL), y polivinilaminas, tales como las disponibles en BASF bajo la marca comercial CATIOFAST® (tal como CATIOFAST® CS, CATIOFAST® FP, CATIOFAST® GM, y CATIOFAST® PL). Otros polielectrolitos y tensioactivos catiónicos adecuados incluyen los enumerados en las patentes de Estados Unidos. n.º 5.096.495, 5.160.453, y 5.443.632. El tipo de polielectrolito o tensioactivo catiónico utilizado dependerá de muchos factores, incluyendo el uso final de la dispersión polimérica. La dispersión polimérica catiónica resultante puede utilizarse, por ejemplo, en aplicaciones de fabricación de papel, aplicaciones de encolado de papel, y la producción de asfalto y hormigón modificados con polímeros.

En otra realización de la invención, la dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente resultante puede combinarse con uno o más de un tensioactivo aniónico y un electrolito aniónico para producir una emulsión polimérica aniónica. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen sulfatos y sulfonatos orgánicos, tales como sulfatos de sodio y alquil potasio; ésteres de fosfato; y ésteres de sacarosa. Los polielectrolitos aniónicos adecuados pueden incluir tartratos, boratos, oxalatos y fosfatos. Los tensioactivos y polielectrolitos aniónicos adecuados adicionales incluyen, entre otros, M28B y otros tensioactivos aniónicos disponibles en MeadWestvaco bajo la marca comercial INDULIN® (tal como INDULIN® AMS, INDULIN® SA-L, INDULIN® ISE, INDULIN® 201, INDULIN® 202, e INDULIN® 206); tensioactivos aniónicos disponibles en Akzo Nobel bajo la marca comercial REDICOTE® (tal como REDICOTE® E-15 y REDICOTE® E-62C); y lignosulfonatos, tales como los disponibles bajo la marca comercial MARASPERSE™ (tal como MARASPERSE™ CBOS-3 y MARASPERSE™ N22). El tipo de tensioactivo o polielectrolito aniónico utilizado dependerá de muchos factores, incluyendo el uso final de la dispersión polimérica. La dispersión polimérica aniónica resultante puede utilizarse, por ejemplo, en pinturas, revestimientos de papel, adhesivos, entramado de fondo para alfombras, tintas de impresión, tela no tejida, acabado de cuero, productos obtenidos por inmersión, modificaciones de asfalto y hormigón, aplicaciones médicas y la modificación de materiales plásticos.

En una realización de la invención, la etapa de polimerización puede ser un procedimiento no iónico en el que solo se utilizan monómeros y tensioactivos no iónicos en el procedimiento de polimerización. Alternativamente, la etapa de polimerización puede incluir uno o más tensioactivos anfóteros que no proporcionan una carga global a la dispersión polimérica. Debido a la naturaleza esencialmente neutra eléctricamente, la dispersión polimérica resultante de acuerdo con la invención exhibe tolerancia a especies químicas cargadas, y es coloidalmente estable en medios con un alto contenido en electrolitos, tales como una solución molar de cloruro de calcio. El polímero resultante puede combinarse con un tensioactivo o electrolito catiónico o aniónico para producir una dispersión polimérica cargada.

En una realización de la invención, la dispersión polimérica puede utilizarse para producir un polvo polimérico, tal como un polvo polimérico redispersable en agua. El polvo polimérico puede producirse a partir de la dispersión polimérica acuosa, mediante la eliminación de agua a través de medios bien conocidos en la materia; tales como por liofilización o secado por pulverización, preferentemente secado por pulverización. En el secado por pulverización, la dispersión polimérica se pulveriza normalmente en una corriente de aire caliente en una torre de secado. Por ejemplo, la corriente de aire caliente entra en la torre de secado desde 100 a 200 °C, preferentemente desde 120 a 160 °C, y sale desde 30 a 90 °C, preferentemente desde 60 a 80 °C. La dispersión polimérica se introduce preferentemente en paralelo en la corriente de aire caliente. La pulverización de la dispersión polimérica y/u otros aditivos puede llevarse a cabo por medio de boquillas de una única sustancia o de múltiples sustancias o mediante el uso de un disco giratorio. Los polvos poliméricos pueden separarse utilizando ciclones o separadores de filtro.

En una realización preferente de producción de un polvo polimérico, se añade un estabilizador coloidal soluble en agua a la dispersión polimérica acuosa antes del secado por pulverización como ayuda a la pulverización y/o para garantizar la redispersabilidad. Los estabilizadores coloidales solubles en agua preferentes para el secado por pulverización son los alcoholes polivinílicos (APV). Otras ayudas a la pulverización que pueden utilizarse incluyen polivinilpirrolidona, derivados de celulosa, derivados de almidón, y productos de condensación solubles en agua fabricados de melamina y formaldehído o de ácido naftalenosulfónico y formaldehído. La cantidad de ayuda a la pulverización utilizada es generalmente de 1 a 40 % en peso, preferentemente de 2 a 30 % en peso, y más preferentemente de 5 a 25 % en peso, en base al peso del polímero en la dispersión.

Opcionalmente también se pueden añadir antiespumantes a la dispersión acuosa antes del secado por pulverización, preferentemente hasta 1,5 % en peso. Agentes antibloqueo o anti-aglutinantes, tales como ácido silícico muy disperso, también pueden añadirse opcionalmente. Por ejemplo, los agentes anti-aglutinantes pueden añadirse durante el procedimiento de secado por pulverización al pulverizar el agente anti-aglutinante en la torre de

secado a través de una boquilla distinta. Alternativamente, el polvo polimérico seco puede mezclarse con un agente antibloqueo o anti-aglutinante, preferentemente hasta 30 % en peso, en base al peso total del polímero.

Las dispersiones poliméricas no iónicas, catiónicas y aniónicas preparadas de acuerdo con la invención pueden secarse para formar una película evaporando el medio de dispersión en la dispersión. Una película producida de acuerdo con la invención a partir de dispersiones poliméricas de poli(estireno-butadieno) o poli(estireno-acrilato) o poliacrílicas exhibe excelente resistencia al agua y absorbe menos del 15 % de agua. Además, una película de acuerdo con la invención producida a partir de dispersiones poliméricas de poli(estireno-butadieno) y que tiene más del 40 % de estireno también mantiene una excelente resistencia a la tracción en húmedo. Como se muestra en los siguientes ejemplos, las películas producidas a partir de las realizaciones preferentes de la invención pueden absorber de menos del 10 % de agua e incluso menos del 5 % de agua, particularmente para polímeros que tienen más del 40 % de estireno. Fue inesperado que el uso de un tensioactivo hidrófilo pudiese producir una película seca que es muy hidrófoba, teniendo un ángulo de contacto de avance inicial superior a 90 grados con agua. Además, era aún más inesperado que la presencia de un monómero copolimerizable polar (por ejemplo, acrilamida o metacrilamida) pudiese proporcionar la hidrofobicidad ventajosa de la película resultante. Al igual que las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención dan como resultado películas con alta resistencia a la humedad, las dispersiones poliméricas pueden utilizarse en aplicaciones que requieren una función de barrera contra la humedad, tales como revestimientos, y en varias aplicaciones con un contenido alto en humedad.

Además, las películas producidas a partir de dispersiones poliméricas de poli(estireno-butadieno) o poli(estireno-acrilato) o poliacrílicas de acuerdo con la invención exhiben una resistencia mecánica relativamente alta incluso en ausencia de reticulación tradicional si el polímero contiene hasta 2 % de metacrilamida o derivados de las mismas. Esto se refleja más claramente en sistemas de poli(estireno-butilo-acrilato) de baja T_v , que contiene menos del 10 % de estireno, como se muestra en los siguientes ejemplos.

Es más, debido a la ausencia de tensioactivos aniónicamente cargados y ácidos de vinilo, las dispersiones poliméricas de la invención son coloidalmente estables en un amplio intervalo de pHs, pueden incluir un bajo nivel o ningún nivel de electrolitos y son estables en presencia de cationes de alta valencia, tales como iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , y Al^{3+} . Por consiguiente, las dispersiones poliméricas resisten o no favorecen la coagulación dentro de una mezcla. Además, las dispersiones poliméricas neutras eléctricamente de la invención tienen una baja conductividad eléctrica y una alta resistencia eléctrica como es deseable en aplicaciones, tales como en pinturas de imprimación para la protección contra la corrosión o como un aditivo para cemento que actúa como una barrera contra la humedad.

La invención proporciona dispersiones poliméricas esencialmente neutras eléctricamente que pueden convertirse en dispersiones cargadas y que son tolerantes a aditivos catiónicamente o aniónicamente cargados, tales como fungicidas de sales metálicas, fungicidas y otros biocidas. La invención también proporciona dispersiones poliméricas esencialmente neutras eléctricamente que son coloidalmente estables en un medio con un alto contenido en electrolitos, y que tienen una excelente resistencia al agua y propiedades mecánicas en húmedo. Las dispersiones poliméricas de la invención que tienen más del 40 % de estireno muestran una resistencia al agua extraordinariamente alta, ejemplificadas en absorciones de agua que pueden ser tan bajas como 5 % o menos, en comparación con cerca del 20 % para los sistemas convencionales. Sorprendentemente, se ha hallado que incluso en ausencia de butadieno y otros monómeros propensos a efectuar la reticulación e incluso con sistemas que tienen un polímero con una T_v inferior a -20°C , la resistencia mecánica de las películas poliméricas resultantes pueden aumentarse si el polímero contiene una pequeña cantidad de (met)acrilamida. Además, se ha hallado que las dispersiones poliméricas esencialmente neutras eléctricamente de acuerdo con la invención se someten a interacciones únicas con espesantes asociativos, tales como espesantes de tipo HEUR. En consecuencia, las dispersiones poliméricas neutras eléctricamente de acuerdo con la invención pueden utilizarse para afectar a la reología de una sustancia o mezcla.

La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos. Los ejemplos son meramente ilustrativos y no limitan de manera alguna el ámbito de la invención que se describe y reivindica. Todas las partes son partes en peso a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplos

Los látex poliméricos descritos a continuación se produjeron en un procedimiento de polimerización en emulsión semicontinua con siembras utilizando reactores equipados con un agitador mecánico. El contenido total en sólidos se determinó utilizando un analizador de humedad por microondas/sólidos CEM Labware 9000 con una configuración de potencia del 70 %. El pH se determinó utilizando un medidor de pH calibrado Orion 310 antes de su uso. El tamaño de partículas se determinó utilizando un medidor de tamaño de partículas submicrónicas NICOMP™ 308 y un procedimiento de dispersión de luz dinámica en un ángulo de 90° a 25°C . La viscosidad de cada muestra se determinó utilizando un viscosímetro Brookfield RV BF-1 DVII.

Síntesis de ejemplos de látex - látex acrílicos

Ejemplo 1

Los siguientes ingredientes se cargaron en un recipiente de reacción: 320,3 g de agua, 14,3 g de una emulsión acuosa de siembra activa (poliestireno) al 32 %, 0,7 g de una solución acuosa de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) al 40 %, y 0,7 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) al 10 %. La mezcla se calentó a 80 °C. A partir de un suministro iniciador de 17,8 g de agua y 1,9 g de persulfato de sodio, se eliminó el 12 % y se añadió a la mezcla de reacción. Se añadieron dos suministros distintos al recipiente a una velocidad de suministro constante. Se añadió el resto del suministro iniciador a una velocidad de suministro constante durante 4,5 horas. Un suministro de emulsión de monómeros, que consistía en 543,1 g de agua, 21,3 g de un tensioactivo no iónico activo al 90 % compuesto por un aducto de óxido de etileno de 8 moles de alcohol tridecílico, 5,8 g de KOH acuoso al 10 %, 27,2 g de acrilamida acuosa al 53 %, 96,0 g de estireno, 240,0 g de 2-etilhexilacrilato (2-EHA), y 609,6 g de *n*-butil acrilato (*n*-BA), se añadió durante 4,0 horas al reactor. Durante la duración de los suministros, la temperatura se mantuvo a 80 °C. Tras completar los suministros, el depósito de emulsión de monómeros se enjuagó con 28,8 g de agua. Después de un periodo de 30 minutos posterior a la reacción, la dispersión se separó posteriormente añadiendo las dos mezclas siguientes como dos suministros distintos a lo largo de una hora a una temperatura constante de 80 °C: (a) 2,6 g de solución de *tert*-butil hidroperóxido al 70 % y 24,0 g de agua, y (b) 2,0 g de metabisulfito de sodio, 1,2 g de acetona, y 23,4 g de agua. Después de que la temperatura se mantuviera durante 15 minutos tras los dos suministros adicionales, la dispersión polimérica se enfrió, y se añadieron las adiciones posteriores opcionales (tales como biocida). El producto final tuvo un 49,5 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 175 nm, un pH de 3,4, y una viscosidad de 210 cps.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 se preparó utilizando el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, pero con las siguientes modificaciones en la carga inicial del reactor y en el suministro de la mezcla de emulsión de monómeros. La carga inicial del reactor tenía 23,4 g de emulsión de siembra acuosa de poliestireno al 32 %. El suministro de la mezcla de emulsión de monómeros consistió en 4,8 g de KOH al 10 %, 76,0 g de estireno, 35,9 g de solución acuosa de acrilamida al 53 %, 855,0 g de *n*-butil acrilato, y sin 2-etilhexilacrilato. El producto final tuvo un 49,6 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 156 nm, un pH de 3,0, y una viscosidad de 470 cps.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 se preparó utilizando el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, pero con las siguientes modificaciones en el suministro de pre-emulsión. El suministro de la mezcla de emulsión de monómeros era como en el Ejemplo 1, pero con 849,6 g de *n*-butil acrilato y sin 2-etilhexilacrilato. El producto final tuvo un 49,6 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 196 nm, un pH de 3,2, una viscosidad de 400 cps, y el polímero resultante tenía una temperatura de transición vítrea (T_g) de -42 °C.

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 se preparó utilizando el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, pero con las siguientes modificaciones. El suministro de la mezcla de emulsión de monómeros tenía 518,4 g de agua, 637,0 g de *n*-butil acrilato y sin acrilamida. El producto final tuvo un 49,0 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 179 nm, un pH de 2,6, y una viscosidad de 50 cps.

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 se preparó utilizando el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, pero con las siguientes modificaciones. El suministro de la mezcla de emulsión de monómeros tenía 531,5 g de agua, 19,4 g de tensioactivo no iónico activo al 100 % compuesto por un aducto de óxido de etileno de 6 moles de un alcohol tridecílico, y sin aductos de óxido de etileno de 8 moles de un alcohol tridecílico. La dispersión polimérica tuvo un 49,9 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 185 nm, un pH de 3,2, y una viscosidad de 550 cps.

Ejemplo 6

El Ejemplo 6 se preparó utilizando el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, pero con las siguientes modificaciones. La carga inicial tenía 346,7 g de agua. El suministro de la mezcla de emulsión de monómeros tenía 501,9 g de agua, 4,9 g de KOH acuoso al 10 %, 37,0 g de acrilamida acuosa al 53 %, 441,0 g de estireno, 519,4 g de *n*-butil acrilato, y sin 2-etilhexilacrilato. El suministro iniciador consistió en 26,0 g de agua y 1,9 g de persulfato de sodio. La dispersión polimérica tuvo un 49,8 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 201 nm, un pH de 4,4 y una viscosidad de 11,30 cps.

Ejemplo 7

El Ejemplo 7 se preparó utilizando el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, pero con las siguientes modificaciones. El suministro de la mezcla de emulsión de monómeros tenía 531,5 g de agua, 19,4 g de tensioactivo

no iónico activo al 100 % compuesto por un aducto de óxido de etileno de 10 moles de un alcohol tridecílico, y 849,6 g de *n*-butil acrilato. No se utilizaron ni el aducto de óxido de etileno de 8 moles de un alcohol tridecílico ni 2-etilhexilacrilato. La dispersión polimérica tuvo un 49,2 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 175 nm, un pH de 3,0, y una viscosidad de 370 cps.

5 Ejemplo 8

El Ejemplo 8 se preparó utilizando el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, pero con las siguientes modificaciones. El suministro de la mezcla de emulsión de monómeros tenía 533,5 g de agua, 19,6 g de tensioactivo no iónico activo al 100 % compuesto por un aducto de óxido de etileno de 10 moles de un alcohol tridecílico, 4,9 g de KOH acuoso al 10 %, 37,0 g de acrilamida acuosa al 53 %, 499,8 g de *n*-butil acrilato, 460,6 g de metilmetacrilato (MMA), y sin aductos de óxido de etileno de 8 moles de un alcohol tridecílico. La dispersión polimérica tuvo un 49,2 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 160 nm, un pH de 2,7, y una viscosidad de 134 cps.

Ejemplo comparativo 1

El Ejemplo comparativo 1 se preparó utilizando el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, pero con la siguiente modificación. El suministro de la mezcla de emulsión de monómeros tenía 14,4 g de ácido acrílico en lugar de acrilamida. La dispersión polimérica tuvo un 49,6 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 172 nm, un pH de 3,0, y una viscosidad de 140 cps.

Las composiciones de monómeros y tensioactivos utilizadas en los Ejemplos 1-8 y en el Ejemplo comparativo 1 (EC1) se resumen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones de monómeros y tensioactivos (en partes por 100 monómeros)

Ejemplo:	1	2	3	4	5	6	7	8	EC1
Estireno	10	8	10	10	10	45	10	0	10
MMA	0	0	0	0	0	0	0	47	0
<i>n</i> -BA	63,5	90	88,5	65	63,5	53	88,5	51	63,5
2-EHA	25	0	0	25	25	0	0	0	25
Ácido acrílico	0	0	0	0	0	0	0	0	1,5
Acrilamida	1,5	2	1,5	0	1,5	2	1,5	2	0
Tensioactivo (OE) ₆	0	0	0	0	2	0	0	0	0
Tensioactivo (OE) ₈	2	2	2	2	0	2	0	0	2
Tensioactivo (OE) ₁₀	0	0	0	0	0	0	2	2	0

Los látex preparados de acuerdo con los Ejemplos 1-3 eran polímeros de baja T_v que tienen una T_v de aproximadamente -40 a -45 °C y contenían acrilamida al 1,5-2,0 %. El látex del Ejemplo 4 era un polímero de baja T_v sin acrilamida. El látex del Ejemplo 5 utilizó un tensioactivo de cadena OE menor. El látex del Ejemplo 6 era un polímero de alta T_v en base a estireno y a *n*-butilacrilato. Los látex de los Ejemplos 7 y 8 utilizaron un tensioactivo de cadena OE mayor. El látex del Ejemplo 8 también utilizó un polímero de alta T_v en base a metilmetacrilato y *n*-butilacrilato. El látex del Ejemplo comparativo 1 incluyó un polímero de baja T_v que incluía ácido acrílico en lugar de acrilamida.

Síntesis de ejemplos de látex - látex de estireno-butadieno

Ejemplo 9

Los siguientes ingredientes se cargaron en un recipiente de reacción: 1.076,3 g de agua, 36,6 g de una emulsión de siembra acuosa de poliestireno activa al 32 %, 1,3 g de solución acuosa de EDTA al 40 % y 1,7 g de pirofosfato de tetrasodio. La mezcla se calentó a 90 °C. A partir de un suministro iniciador de 166,2 g de agua y 12,8 g de persulfato de sodio, se eliminó un 28,5 % y se añadió a la mezcla de reacción. Posteriormente, se añadieron los siguientes cuatro suministros distintos con una velocidad de suministro constante. El suministro (a) era el resto del suministro iniciador, que se añadió durante 5,0 horas. El suministro (b) era un suministro acuoso que consistió en 549,6 g de agua, 41,5 g de un aducto de óxido de etileno de 8 moles de un alcohol tridecílico (90 % activo en agua), 1,9 g de pirofosfato de tetrasodio, y 70,5 g de acrilamida acuosa al 53 % y se añadió durante 2,5 horas. El suministro (c) consistió en 595,0 g de 1,3-butadieno, que se añadió durante 4,0 horas. El suministro (d) consistió en una mezcla de 1.130,3 g de estireno y 13,5 g de *terc*-dodecilmercaptano, que se añadió durante 4,0 horas. Durante la vigencia de los suministros, la temperatura se mantuvo a 90 °C. Después de un periodo de 60 minutos posterior a la reacción, la dispersión resultante se dejó enfriar, y el pH se ajustó a 6,5 utilizando KOH acuoso al 10 %. En un reactor de

separación equipado con una entrada de vapor, el producto se sometió a un procedimiento de eliminación de monómeros. Mientras se controla la temperatura a 74 °C, el vapor se pasó por la dispersión y dos soluciones se introdujeron simultáneamente en dos corrientes en un plazo de 2,0 horas: (e) 56 ml de solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo y (f) 56 ml de metabisulfito de sodio acuoso al 5 %. La dispersión polimérica resultante

Ejemplo 10

Se cargaron 1.069,5 g de agua, 33,4 g de una emulsión de siembra acuosa activa (poliestireno) al 32 %, 1,3 g de solución acuosa de EDTA al 40 %, y 1,7 g de pirofosfato de tetrasodio en un recipiente de reacción. La mezcla se calentó a 90 °C. A partir de un suministro iniciador de 166,2 g de agua y 12,8 g de persulfato de sodio, se eliminó un 28,5 % y se añadió a la mezcla de reacción. Posteriormente, se añadieron los siguientes cuatro suministros distintos con una velocidad de suministro constante. El suministro (a) consistió en el resto del suministro iniciador, añadido durante 5,0 horas. El suministro (b) consistió en un suministro acuoso que consistió en 550,1 g de agua, 37,4 g de un aducto de óxido de etileno de 10 moles de un alcohol tridecílico, 1,9 g de pirofosfato de tetrasodio, y 77,5 g de acrilamida acuosa al 53 % añadidos durante 2,5 horas. El suministro (c) consistió en 591,6 g de 1,3-butadieno añadido durante 4,0 horas. El suministro (d) consistió de una mezcla de 1.130,3 g de estireno y 13,5 g de *terc*-dodecilmercaptano, añadidos durante 4,0 horas. Durante la vigencia de los suministros, la temperatura se mantuvo a 90 °C. Después de un periodo de 30 minutos posterior a la reacción, la dispersión resultante se dejó enfriar. En un reactor de separación equipado con una entrada de vapor, el producto se sometió a un procedimiento de eliminación de monómeros. Mientras se controla la temperatura a 74 °C, el vapor se pasó a través y simultáneamente se introdujeron estas dos soluciones en dos corrientes en un plazo de 2 horas, (e) 56 ml de solución de hidroperóxido *terc*-butilo acuosa al 5 % y (f) 56 ml de metabisulfito de sodio acuoso al 5 %. La dispersión polimérica resultante tuvo un 49,9 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 157 nm, un pH de 3,9, y el polímero resultante tenía una T_v de +7 °C.

Ejemplo 11

Se cargaron 880,6 g de agua, 27,8 g de una emulsión de siembra acuosa activa (poliestireno) al 32 %, 1,1 g de solución acuosa de EDTA al 40 %, y 1,4 g de pirofosfato de tetrasodio en un recipiente de reacción. La mezcla se calentó a 90 °C. A partir de un suministro iniciador de 146,7 g de agua y 11,3 g de persulfato de sodio, se eliminó un 28,5 % y se añadió a la mezcla de reacción. Posteriormente, se añadieron los siguientes cuatro suministros distintos con una velocidad de suministro constante. El suministro (a) consistió en el resto del suministro iniciador, añadido durante 5,0 horas. El suministro (b) consistió en un suministro acuoso que consistía en 457,2 g de agua, 31,3 g de un aducto de óxido de etileno de 10 moles de un alcohol tridecílico, 1,6 g de pirofosfato de tetrasodio, y 73,9 g de acrilamida acuosa al 53 % añadidos durante 2,5 horas. El suministro (c) consistió en 441,0 g de 1,3-butadieno añadido durante 4,0 horas. El suministro (d) consistió en una mezcla de 982,4 g de estireno y 26,8 g de *terc*-dodecilmercaptano, añadido durante 4,0 horas. Durante la vigencia de los suministros, la temperatura se mantuvo a 90 °C. Después de un periodo de 30 minutos posterior a la reacción, la dispersión resultante se dejó enfriar. En un reactor de separación equipado con una entrada de vapor, el producto se sometió a un procedimiento de eliminación de monómeros. Mientras se controla la temperatura a 74 °C, el vapor se pasó a través y al mismo tiempo se introdujeron estas dos soluciones en dos corrientes en un plazo de 2 horas, (e) 56 ml de solución de hidroperóxido de *terc*-butilo acuosa al 5 % y (f) 56 ml de metabisulfito de sodio acuoso al 5 %. La dispersión polimérica resultante tuvo un 50,3 % de sólidos totales, un tamaño medio de partículas de 164 nm, un pH de 3,2, y el polímero resultante tenía una T_v de + 8 °C.

Las composiciones de monómeros y tensioactivos utilizadas en los Ejemplos 9-11 se resumen a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentraciones de monómeros y tensioactivos (en partes por 100 monómeros)

Ejemplo:	9	10	11
Estireno	63,0	63,0	66,0
1,3-butadieno	35,0	34,8	31,5
Acrilamida	2,0	2,2	2,5
Tensioactivo (OE) ₈	2,0	0,0	0,0
Tensioactivo (OE) ₁₀	0,0	2,0	2,0
<i>t</i> -dodecilmercaptano	0,8	0,8	1,8

Los látex de los Ejemplos 9 y 10 incluyeron bajos niveles de agente de transferencia de cadena (*t*-dodecilmercaptano), mientras que el látex del Ejemplo 11 incluía un nivel relativamente alto de agente de transferencia de cadena. Todos los látex de poliestireno butadieno de los Ejemplos 9-11 tenían T_v similares.

Cuando 1 gota de cada látex se coloca en 2-3 ml de una solución de cloruro de calcio (CaCl_2) 1,0 M, cada uno de los látex de los Ejemplos 1-11 eran estables, sin exhibir coagulación. El látex del Ejemplo comparativo 1, que incluía ácido acrílico, se coaguló inmediatamente en presencia de la solución de CaCl_2 .

Preparación de una película de látex y ensayo de las propiedades mecánicas de las películas

- 5 Una película de látex se preparó a partir de cada uno de los látex preparados de acuerdo con los Ejemplos 1-11 y el Ejemplo comparativo 1 añadiendo primero a cada dispersión polimérica una cantidad suficiente de agua como para alcanzar un contenido total en sólidos del 40 %. La dispersión diluida resultante se vertió en un molde de teflón y se secó al aire durante 7 días a 25 °C con un 50 % de humedad. Después de una fase de secado inicial de 2 a 3 días, la película se volteó al revés para exponer ambos lados al aire. El grosor de cada película de látex seca era del orden de 0,02 pulgadas (0,508 mm).

- 10 Las películas de muestra se prepararon para experimentos de tracción colocando papel adherente en ambos lados de cada película de muestra. Se cortaron muestras en forma de "hueso de perro" correspondientes con un ancho de 0,158 pulgadas (4,013 mm). Tres muestras de cada película se ensayaron utilizando un Instron 4505, equipado con una celda de carga de 22 lb (10 kg). Las muestras se alargaron a una velocidad de 7,9 pulgadas (200,66 mm) por minuto, y se registraron una resistencia máxima y un alargamiento de ruptura.

- 15 La absorción de agua de las películas se determinó mediante el corte de muestras de película de 2 pulgadas por 2 pulgadas (50 mm por 50 mm), la medición del peso seco de cada muestra, la inmersión de cada muestra en agua desionizada durante 24 horas; y después la medición del peso de la muestra tras la eliminación del agua. La absorción de agua se expresa como un porcentaje del aumento de peso, y es una media de entre 3 y 5 especímenes por látex.

- 20 La Tabla 3 proporciona las propiedades mecánicas de los látex de los Ejemplos 1-6 y el Ejemplo comparativo 1 a continuación.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de la película polimérica de látex acrílico

Ejemplo:	1	2	3	4	5	6	EC1
Resistencia a la tracción (psi)	82	140	104	12	114	896	22
Alargamiento (%)	1.794	1.096	1.663	>2.600	1.425	592	1.758
Absorción de agua (%)	10	11	12	6	13	4	10

- 25 Los polímeros acrílicos de baja T_v de los Ejemplos 1-3, que oscilan desde -40 a -45 °C, muestran alta resistencia a la tracción, del orden de 80 a 140 libras por pulgada cuadrada (psi), como se muestra en la Tabla 3. Los polímeros acrílicos del Ejemplo 4 y el Ejemplo comparativo 1 eran comparativamente más débiles, lo que sugiere que la presencia de la acrilamida aumentó la resistencia de los látex.

La Tabla 4 proporciona las propiedades mecánicas de los látex de los Ejemplos 9-11 a continuación.

- 30 **Tabla 4. Propiedades mecánicas de la película polimérica de látex de estireno-butadieno**

Ejemplo:	9	10	11
Resistencia a la tracción (psi)	702	701	389
Alargamiento (%)	733	649	681
Absorción de agua (%)	1,6	1,9	2,4

- 35 La absorción de agua de los tres polímeros de estireno-butadieno de los Ejemplos 9-11 era muy baja, del orden de 2 %, como se muestra en la Tabla 4. El látex del Ejemplo 11 mostró una absorción de agua ligeramente mayor que los Ejemplos 9 y 10. Este látex particular se produjo con el doble de cantidad de agente de transferencia de cadena en comparación con los látex de los Ejemplos 9 y 10.

- 40 Se prepararon películas poliméricas adicionales y se realizaron ensayos más extensos en las películas secas y húmedas de los Ejemplos 6 y 9 como se muestra a continuación en la Tabla 5. Las películas poliméricas se sumergieron en agua durante 24 horas, se secaron con golpecitos con una toalla de papel, y luego se ensayaron para la resistencia a la tracción y alargamiento inmediatamente después de sacarlas del baño de agua (mostradas como "película polimérica húmeda"). Otro conjunto de películas poliméricas de los Ejemplos 6 y 9 se sumergieron en agua durante 24 horas, se dejaron secar al aire durante 24 horas, después se ensayaron para la resistencia a la tracción y alargamiento (mostrada como "película polimérica húmeda secada de nuevo"). Al igual que con la película formada a partir del látex acrílico preparada de acuerdo con el Ejemplo 6, la película derivada del látex de estireno-

butadieno del Ejemplo 9 no perdió resistencia de cohesión después de un periodo de 24 horas sumergida en agua.

Tabla 5. Propiedades mecánicas en húmedo y en seco de las películas poliméricas

	Ejemplo 6		Ejemplo 9	
	resistencia a la tracción (psi)	alargamiento de ruptura (%)	resistencia a la tracción (psi)	alargamiento de ruptura (%)
Película polimérica seca	896	592	702	733
Película polimérica húmeda	649	680	757	754
Película polimérica húmeda secada de nuevo	880	669	638	710

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de una dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente, que comprende la polimerización de uno o más monómeros no iónicos en presencia de al menos un tensioactivo no iónico que comprende un aducto de óxido de alquileo de un alcohol alquílico, el alcohol alquílico tiene 10 a 16 átomos de carbono, en el que el número de grupos óxido de alquileo es inferior o igual a 14 y en el que dicha etapa de polimerización se produce en ausencia de tensioactivos iónicos.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aducto de óxido de alquileo incluye uno o más de óxido de etileno (OE)_m y óxido de propileno (OP)_n, en el que $(m+n) \leq 14$.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que al menos dicho tensioactivo es un aducto de óxido de etileno de un alcohol alquílico, en el que $m \leq 14$ y $n = 0$.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que $6 \leq m \leq 10$.
5. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho tensioactivo no iónico comprende un aducto de óxido de etileno de un alcohol alquílico de cadena lineal o ramificada C10-C16 que tiene un grupo hidroxilo terminal.
6. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho tensioactivo no iónico comprende un aducto de óxido de etileno de un alcohol tridecílico, en el que $6 \leq m \leq 10$ y $n = 0$.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de polimerización se produce en ausencia de monómeros iónicos.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos uno o más monómeros no iónicos incluyen al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros de estireno, butadieno y (met)acrilato y al menos un monómero seleccionado entre el grupo de (met)acrilamida y derivados de (met)acrilamida.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de polimerización incluye además menos de 0,5 % en peso, en base al peso total de monómeros, de uno o más monómeros iónicos.
10. Un procedimiento de producción de una dispersión polimérica iónicamente cargada, que comprende las etapas de producción de la dispersión polimérica esencialmente neutra eléctricamente según la reivindicación 1, y de adición de uno o más de un emulsionante iónico y de un electrolito iónico a la dispersión para producir la dispersión polimérica iónicamente cargada.
11. Una dispersión polimérica producida por el procedimiento según la reivindicación 10.
12. Un procedimiento de producción de un polvo polimérico que comprende el secado por pulverización o la liofilización de la dispersión polimérica producida por el procedimiento según la reivindicación 10.
13. Una dispersión polimérica producida por el procedimiento según la reivindicación 1.
14. Un procedimiento de producción de un polvo polimérico que comprende el secado por pulverización o la liofilización de la dispersión polimérica producida por el procedimiento según la reivindicación 1.