

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 752**

51 Int. Cl.:

**C08F 265/06** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 2/26** (2006.01)

**C08F 220/10** (2006.01)

**C09D 151/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2014 E 14191732 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 3018148**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polímero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BALK, ROELOF y  
LOHMEIJER, BASTIAAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 641 752 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polímero

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polímero mediante la polimerización de monómeros con insaturación etilénica, en emulsión acuosa iniciada por radicales, así como la dispersión de polímero obtenible de acuerdo con este procedimiento. La invención se refiere también al uso de las dispersiones de polímero, en particular para la fabricación de agentes de recubrimiento para madera.

### Fundamento de la invención

10 Las dispersiones acuosas de polímero, preparadas mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, a continuación denominadas también como polimerizados en emulsión, encuentran múltiples usos para la fabricación de agentes de recubrimiento, adhesivos y como aglutinantes para fibras y textiles.

15 En el uso de dispersiones acuosas de polímero para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento, como colorantes en dispersión y barnices, frecuentemente se desean propiedades que pueden ser alcanzadas solamente mediante medidas opuestas. Por un lado, las dispersiones de polímero deberían garantizar una buena formación de película a bajas temperaturas, también para bajas cantidades de agente auxiliar de formación de película, lo cual comúnmente requiere una baja temperatura de transición vítrea del polimerizado. Simultáneamente, se requiere una elevada dureza y resistencia a los rasguños en la película seca, lo cual se garantiza comúnmente sólo mediante polímeros comparativamente duros con temperatura de transición vítrea correspondientemente mayor, los cuales sin agente auxiliar de formación de película no forman película o sólo la forman mal.

20 Repetidamente se propusieron látex de polímero de varias etapas, es decir dispersión de polímero de partículas de polímero de varias fases de polímero, con diferentes temperaturas de transición vítrea, para la fabricación de recubrimientos para madera - véanse por ejemplo los documentos EP 184091, EP 623659 A1, EP 710680 A1 o EP 795568 A2. La fabricación de los látex de polímero de varias etapas ocurre por regla general mediante una polimerización en emulsión de varias etapas, en la cual los monómeros, que forman la respectiva fase de polímero, forman polímeros de manera secuencial, es decir en etapas sucesivas de polimerización. Por ello, en lo sucesivo, los látex de polímero de varias etapas son denominados también como polimerizados en emulsión de varias etapas. Los polimerizados en emulsión de varias etapas descritos en los documentos mencionados son adecuados para colorantes pigmentados para madera y los barnices se distinguen por buena estabilidad al bloqueo y parcialmente también por una muy baja sensibilidad al agua.

30 Aunque los polimerizados en emulsión en varias etapas previamente mencionados, pueden ser usados como aglutinantes en sistemas de recubrimiento para madera y sustratos de madera, a pesar de ello surgen ciertas desventajas, en particular cuando son formulados en colorantes para madera pigmentados o sombreados. De este modo, los polimerizados en emulsión en varias etapas previamente mencionados son incompatibles con diferentes tipos de pigmentos usados frecuentemente en tales formulaciones de colorantes, lo cual se expresa en la formación de coagulados y residuos de filtro en la fabricación de la formulación así como por una insuficiente estabilidad del matiz de color en la aplicación del recubrimiento sobre el sustrato. Además, frecuentemente es de difícil ajuste el comportamiento de viscosidad de la formulación, lo cual es importante para una aplicación apropiada del colorante sobre el sustrato.

40 El documento WO 2008/152017 describe la preparación de polimerizados acuosos en emulsión en varias etapas, en los cuales primero se prepara un polimerizado en emulsión, el cual está constituido exclusivamente por monómeros con limitada solubilidad en agua, y a continuación se polimerizan de manera sucesiva dos composiciones de monómero. El procedimiento permite ajustar de manera focalizada el tamaño de partículas del polimerizado y provee polimerizados en emulsión con buenas propiedades mecánicas como estabilidad al bloqueo, los cuales se distinguen por un buen brillo de color y profundidad del color en formulaciones que contienen pigmentos. Sin embargo, la estabilidad del matiz de color es parcialmente insuficiente. Además, en la aplicación del color conduce a perturbaciones en el desarrollo del color, lo cual conduce a brillo sólo moderado de la película seca de color, que es un problema en particular para lacas claras.

45 El documento WO 2009/095569 describe polimerizados en emulsión de varias etapas, que son preparados mediante polimerización en emulsión por radicales, en presencia de emulsificantes de fosfato. Sin embargo, la estabilidad del tono de color es así mismo sólo insuficiente y ocurren igualmente perturbaciones en el desarrollo de color en la aplicación del mismo.

### Resumen de la invención

El objetivo de la presente invención es la preparación de polimerizados en emulsión, que no exhiban los problemas

que ocurren en el estado de la técnica o los exhiban sólo en baja medida. En particular los polimerizados en emulsión en lacas claras y agentes para recubrimiento que contienen pigmentos, en particular en la aplicación sobre madera, deberían garantizar una buena estabilidad del matiz de color y un elevado brillo. Además, también a bajas temperaturas y sin el uso de agentes auxiliares de disolución y formación de película, los polimerizados en emulsión deberían conducir a recubrimientos con elevada estabilidad al bloqueo y buena dureza de péndulo, con simultánea elasticidad y buena resistencia al agua. Simultáneamente, en formulaciones de color los polimerizados en emulsión deberían permitir un ajuste reproducible de la reología. En particular, la viscosidad de los colores debería ser insensible frente a fluctuaciones de concentración del espesante en el colorante.

Se encontró de manera sorprendente que estos y otros objetivos son logrados mediante las dispersiones acuosas de polímero obtenibles de acuerdo con el procedimiento definido en detalle a continuación, de una polimerización por radicales en emulsión acuosa en varias etapas, en la cual se ejecuta la primera etapa de polimerización en presencia de un polimerizado en emulsión constituido por monómeros insolubles en agua, por lo menos un agente dispersante D1a, el cual exhibe por lo menos un grupo sulfato o sulfonato, y dado el caso por lo menos un segundo agente dispersante D1b, el cual exhibe por lo menos un grupo fosfato o fosfonato, y en la segunda etapa de polimerización se usa por lo menos un agente dispersante D2b, el cual exhibe por lo menos un grupo fosfato o fosfonato, en los que la relación en peso del agente dispersante usado en la primera etapa D1b al usado en la segunda etapa de polimerización, es de 1 : 1,05 a 1 : 4,00.

De acuerdo con ello, un primer objetivo de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polímero, mediante la polimerización acuosa en emulsión iniciada por radicales de monómeros con insaturación etilénica, en presencia de por lo menos un agente dispersante y por lo menos un iniciador de polimerización, que comprende las siguientes etapas:

i) preparación de una dispersión acuosa de polímero S, que está constituida esencialmente por monómeros M0 con insaturación etilénica neutros poco solubles en agua, con una solubilidad en agua inferior a 100 g/l a 20 °C y 100 kPa;

ii) polimerización en emulsión por radicales de una composición de monómeros M1, en presencia de una composición de agente dispersante D1 y la dispersión acuosa de polímero S, en la que la composición de monómero M1 comprende:

- 90 a 99,9 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M1, de por lo menos un monómero neutro con una insaturación etilénica MA1 con una solubilidad en agua inferior a 100 g/l a 20 °C y 100 kPa; y

- 0,1 a 10 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M1, de por lo menos un monómero neutro o aniónico con una insaturación etilénica MB1 con una solubilidad en agua de por lo menos 200 g/l a 20 °C y 100 kPa;

y a continuación

iii) polimerización por radicales en emulsión de una composición de monómeros M2 en presencia de una composición de agente dispersante D2 en la dispersión acuosa de polímero obtenida en la etapa ii), en la que la composición de monómeros M2 comprende:

- del 90 al 99,9 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M2, de por lo menos un monómero neutro con una insaturación etilénica MA2 con una solubilidad en agua inferior a 100 g/l a 20 °C y 100 kPa; y

- del 0,1 al 10 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M2, de por lo menos un monómero aniónico o neutro con una insaturación etilénica MB2 con una solubilidad en agua de por lo menos 200 g/l a 20 °C y 1 bar;

con las siguientes condiciones:

- la composición D1 de agente dispersante comprende por lo menos un primer agente dispersante aniónico D1a, el cual exhibe por lo menos un grupo sulfato o sulfonato, y dado el caso por lo menos un segundo agente dispersante D1b, el cual exhibe por lo menos un grupo fosfato o fosfonato;

- la composición de agente dispersante D2 comprende por lo menos un agente dispersante D2b, el cual exhibe por lo menos un grupo fosfato o fosfonato, y

- la relación en peso de la cantidad usada de agente dispersante D1b en la etapa 1 a la cantidad usada de agente dispersante D2b en la etapa 2, es decir la relación de cantidad D1b/D2b, es inferior a 1 y está en particular en el

intervalo de 1 : 1,01 a 1 : 5,00, y en especial en el intervalo de 1 : 1,05 a 1 : 4,00.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a dispersiones acuosas de polímero, que son obtenibles mediante los procedimientos descritos aquí y a continuación, así como los polvos de polímero obtenibles mediante secado, en particular mediante secado por atomización o congelación de tales dispersiones acuosas de polímero.

La presente invención se refiere además al uso de las dispersiones acuosas de polímero descritas aquí y a continuación, para la fabricación de adhesivos, masas para sellado, yesos plásticos, colores de cobertura para papel, fieltros de fibra, agentes de cobertura y agentes de recubrimiento para sustratos orgánicos, así como para la modificación de aglutinantes minerales. La presente invención se refiere en particular al uso de las dispersiones acuosas de polímero descritas aquí y a continuación, para la fabricación de agentes de recubrimiento para madera.

La presente invención se refiere además al uso de los polvos de polímero descritos aquí y a continuación, para la fabricación de adhesivos, masas para sellado, yesos plásticos, colores de cobertura para papel, fieltros de fibra, agentes de cobertura y agentes de recubrimiento para sustratos orgánicos, así como para la modificación de aglutinantes minerales.

#### Descripción detallada de la invención:

Aquí y a continuación, los prefijos  $C_n$ - $C_m$  usados en relación con compuestos o partes de moléculas indican en cada caso un intervalo para el número posible de átomos de carbono, que una parte de molécula o un compuesto pueden exhibir.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende una primera etapa, en la cual se prepara una dispersión acuosa de polímero S. Al respecto, el polímero de la dispersión de polímero S está constituido esencialmente por monómeros  $M_0$  neutros, poco solubles en agua, con una insaturación etilénica, con una solubilidad en agua inferior a 100 g/l, en particular no mayor a 60 g/l y en especial no mayor a 30 g/l, por ejemplo con una solubilidad en agua en el intervalo de 0,1 a 60 g/l y en especial en el intervalo de 0,1 a 30 g/l a 20 °C y 100 kPa. Los monómeros  $M_0$  totalizan por regla general por lo menos 99 % en peso, en particular por lo menos 99,9 % en peso y en especial 100 % en peso de los monómeros que constituyen el polímero. Aparte de los monómeros  $M_0$ , el polimerizado o la dispersión de polímero S puede contener también copolimerizados monómeros, diferentes de ellos, con una o varias insaturaciones etilénicas. Son ejemplos de ello los monómeros  $M_{1b}$  y  $M_{2b}$  explicados en detalle a continuación.

Son ejemplos de monómeros  $M_0$

-ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que exhiben 1 a 12 átomos de C, metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, tert.-butilacrilato, tert-butilmetacrilato n-hexilacrilato, octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y 2-propilheptilacrilato;

- hidrocarburos vinilaromáticos como estireno;

-vinilésteres de ácidos monocarboxílicos  $C_2$ - $C_{12}$  saturados como vinilacetato, vinilpropionato, vinilhexanoato, viniloctanoato y vinilésteres de los ácidos versáticos,

y sus mezclas.

Son monómeros  $M_0$  preferidos

-ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que exhiben 1 a 12 átomos de C como metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, tert.-butilacrilato, tert-butilmetacrilato n-hexilacrilato, octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y 2-propilheptilacrilato; así como

-hidrocarburos vinilaromáticos como estireno;

y sus mezclas.

Son monómeros  $M_0$  particularmente preferidos

- ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que exhiben 1 a 4 átomos de C como metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, tert.-butilacrilato y tert-butilmetacrilato, y sus mezclas.

Aparte de los monómeros  $M_0$ , el polimerizado o la dispersión de polímero S, puede contener también

copolimerizados monómeros M0\*, diferentes de ellos, con una o varias insaturaciones etilénicas. Son ejemplos de monómeros M0\* los monómeros MB1 y MB2 explicados en detalle a continuación así como los monómeros M3. Preferiblemente la cantidad de los monómeros M0\*, referida a la cantidad total de los monómeros M0 + M0\*, no es mayor a 1 % en peso, en particular no es mayor a 0,1 % en peso.

- 5 Por regla general se usan aquellas dispersiones de polímero S cuyos polímeros exhiben una temperatura T<sub>g</sub> de transición vítrea en el intervalo de 0 a 150 °C, en el intervalo de 50 a 120 °C. La temperatura de transición vítrea es realizada de acuerdo con el procedimiento DSC (calorimetría de barrido diferencial, 20 K/min, medición de punto medio) de acuerdo con DIN 53765:1994-03 o ISO 11357-2, en la que la preparación de las muestras ocurre preferiblemente de acuerdo con DIN EN ISO 16805:2005.
- 10 Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, página 18, 4a edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de polimerizados mixtos como máximo débilmente entrecruzados, es válido con buena aproximación:

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

- 15 en la que x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, ..., x<sub>n</sub> significan la fracción de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T<sub>g1</sub>, T<sub>g2</sub>, ..., T<sub>gn</sub> significan las temperaturas de transición vítrea de los respectivos polimerizados constituidos sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Se conocen los valores T<sub>g</sub> para los homopolimerizados de la mayoría de los monómeros y son citados por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A21, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992; por ejemplo J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1a Ed., J. Wiley, Nueva York, 1966; 2ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3a ed. J. Wiley, Nueva York, 1989 forman otras fuentes de temperatura de transición vítrea de homopolimerizados.
- 20

En las dispersiones acuosas de polímero S, los polímeros dispersos están presentes en forma de partículas de polímero. Las partículas de polímero tienen normalmente un promedio ponderado de diámetro D<sub>w</sub> en el intervalo de 10 a 200 nm y en particular en el intervalo de 20 a 100 nm. La determinación del promedio ponderado de diámetro de partícula es conocido por los expertos y ocurre por ejemplo mediante el procedimiento de ultracentrífuga analítica. En este documento se entiende por promedio ponderado de diámetro de partícula al promedio ponderado del valor D<sub>w50</sub> determinado según el procedimiento de la ultracentrífuga analítica (para comparación véase 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). Preferiblemente los polímeros de la dispersión de polímero S exhiben una distribución estrecha de tamaño de partícula. En particular, la relación del promedio ponderado de tamaño de partícula D<sub>w50</sub> al promedio aritmético del tamaño de partícula D<sub>N50</sub>, es decir el cociente D<sub>w50</sub>/D<sub>N50</sub>, no supera un valor de 2,0, preferiblemente 1,5 y en particular 1,2 o 1,1, en los que tanto D<sub>w50</sub> como también D<sub>N50</sub> son determinados en cada caso según el procedimiento de la ultra centrífuga analítica.

25

30

35

La dispersión acuosa de polímero S contiene por regla general uno o varios agentes dispersantes para la estabilización de la partícula de polímero. Entre ellos se cuentan sobre todo los agentes dispersantes D1a, D1b y D1c aniónicos y no iónicos indicados a continuación en relación con las composiciones de agentes dispersantes D1 o D2, en particular los emulsificantes D1a aniónicos, los cuales exhiben grupos ácido sulfónico y/o sulfonato, en especial sus sales de metales alcalinos. El contenido de agentes dispersantes en la dispersión de polímero S está normalmente en el intervalo de 1 a 10 % en peso, referido a la cantidad total del polímero disperso presente en la dispersión de polímero o a la cantidad total de los monómeros M0 y dado el caso M0\*.

40

La dispersión acuosa de polímero S es usada normalmente en una cantidad tal que la fracción de peso de los monómeros M0, referida a la masa total de los monómeros M0 y los monómeros M1 y M2 de las composiciones de monómero, está en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso y en particular en el intervalo de 0,5 a 5 % en peso.

45

Las dispersiones de polímero S son normalmente polimerizados acuosos en emulsión, es decir dispersiones acuosas de polímeros, que son preparadas mediante una polimerización de los monómeros M0 y dado el caso M0\* en emulsión, iniciada por radicales en presencia de por lo menos un agente dispersante, por ejemplo en presencia de por lo menos un emulsificante aniónico y/o no iónico. Las condiciones de polimerización necesarias para la preparación, como presión y temperatura son familiares para los expertos y corresponden esencialmente a las condiciones indicadas en las etapas ii) y iii). Lo mismo es válido para los iniciadores de polimerización usados. Preferiblemente se procede de modo que se coloca previamente por lo menos una cantidad parcial o la cantidad total del agente dispersante presente en la dispersión de polímero S y a continuación se realiza la polimerización de los monómeros M0 y dado el caso M0\* según el procedimiento de una polimerización por radicales en emulsión acuosa.

50

55

La preparación de la dispersión de polímero S puede ocurrir en una etapa separada. Sin embargo, preferiblemente se procede de modo que en la etapa i) se preparan la dispersión de polímero S mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, de los monómeros M0 y dado el caso M0\* con insaturación etilénica, en presencia de al menos un agente dispersante, por ejemplo en presencia de por lo menos un emulsificante aniónico y/o no iónico, en particular en presencia de por lo menos un emulsificante aniónico que exhibe grupos ácido sulfónico y/o sulfonato, y por lo menos un iniciador de polimerización, y a continuación se ejecutan las etapas ii) y iii) en la dispersión de polímero S así preparada.

En la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la invención ocurre la polimerización por radicales en emulsión de la composición de monómeros M1, que comprende 90 a 99,9, en particular 95 a 99,9 % en peso y en especial 97 a 99,9 % en peso de monómero MA1 y 0,1 a 10 % en peso, en particular 0,1 a 5 % en peso y en especial 0,1 a 3 % en peso de monómero MB1, en las que los datos de cantidades de los monómeros M1a y M1b se refieren en cada caso al peso total de los monómeros presentes en la composición de monómero M1.

Los monómeros MA1 exhiben un enlace doble con insaturación etilénica que puede formar polímeros y exhiben una solubilidad en agua inferior a 100 g/l, en particular no mayor a 60 g/l y en especial no mayor a 30 g/l, por ejemplo una solubilidad en agua en el intervalo de 0,1 a 60 g/l y en especial en el intervalo de 0,1 a 30 g/l a 20 °C y 100 kPa.

Son ejemplos de monómeros MA1

-ésteres de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> con una insaturación etilénica con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, en particular ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que exhiben 1 a 12 átomos de C como metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, tert.-butilacrilato, tert-butilmetacrilato n-hexilacrilato, octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y 2-propilheptilacrilato;

-ésteres de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> con una insaturación etilénica con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, como los diésteres del ácido maleico y ácido fumárico;

-hidrocarburos vinilaromáticos como estireno;

- butadieno;

- olefinas y olefinas halogenadas como etileno, propeno, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno;

- vinilésteres y alilésteres de ácidos mono carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> saturados, en particular ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> saturados como vinilacetato, vinilpropionato, vinilhexanoato, viniloctanoato y vinilésteres de ácidos versáticos, y sus mezclas.

Son monómeros MA1 preferidos

-ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que exhiben 1 a 12 átomos de C como metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, tert.-butilacrilato, tert-butilmetacrilato n-hexilacrilato, octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y 2-propilheptilacrilato; así como

- hidrocarburos vinilaromáticos como estireno;

y sus mezclas.

Son monómeros MA1 particularmente preferidos

-ésteres de ácido acrílico con alcoholes que exhiben 1 a 12 átomos de C y ésteres de ácido metacrílico con alcoholes que exhiben 1 a 4 átomos de C como metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, tert.-butilacrilato y tert-butilmetacrilato, y sus mezclas, en particular mezclas de por lo menos un éster de ácido acrílico con alcoholes que exhiben 1 a 12 átomos de C con por lo menos un éster de ácido metacrílico con alcoholes que exhiben 1 a 4 átomos de C.

Los monómeros MB1 exhiben un enlace doble con insaturación etilénica que puede formar polímeros y poseen una solubilidad en agua de por lo menos 200 g/l o son completamente miscibles en agua. Son ejemplos de los monómeros MB1

- ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica con 3 a 8 átomos de C como ácido acrílico y ácido metacrílico;

- ácidos dicarboxílicos con una insaturación etilénica con 4 a 8 átomos de C como ácido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico;

-amidas primarias de ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica con 3 a 8 átomos de C como acrilamida y metacrilamida;

5 - monómeros con una insaturación etilénica que portan grupos urea o ceto como [2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etiléster de ácido metacrílico, 2-ureido(met)acrilato, N-[2-(2-oxo-oxazolidin-3-il)-etil]-metacrilato, acetoacetoxietilacrilato, acetoacetoxipropilmetacrilato, acetoacetoxibutilmetacrilato, 2-(acetoacetoxi)etilmetacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida;

10 - ácidos sulfónicos con una insaturación etilénica y sus sales como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, sulfoetilacrilato, sulfoetilmetacrilato, sulfopropilacrilato, sulfopropilmetacrilato, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónicos y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, en particular sus sales, especialmente sus sales de sodio;

15 - monómeros con una insaturación etilénica con un grupo fosfato o fosfonato y sus sales como ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, 2-fosfonoetilacrilato, 2-fosfonoetilmetacrilato, fosfonopropilacrilato, fosfonopropilmetacrilato, ácidos estirenofosfónicos, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, así como semiésteres de ácido fosfórico de los hidroxialquilésteres C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> mencionados a continuación con ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> con una insaturación etilénica, por ejemplo los semiésteres de ácido fosfórico con 2-hidroxietil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, así como en particular las sales de los monómeros con una insaturación etilénica mencionados anteriormente con un grupo fosfato o fosfonato, en especial sus sales de sodio;

20 - hidroxialquilésteres C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> con una insaturación etilénica, en particular hidroxialquil ésteres C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de ácido acrílico o ácido metacrílico, denominados en lo sucesivo también como hidroxialquil(met)acrilatos, en particular 2-hidroxietil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, etc.;

y sus mezclas.

Son monómeros MB1 preferidos

25 - ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica con 3 a 8 átomos de C como ácido acrílico y ácido metacrílico;

-amidas primarias de ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica con 3 a 8 átomos de C como acrilamida y metacrilamida;

30 - monómeros con una insaturación etilénica que portan grupos urea o ceto como [2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etiléster de ácido metacrílico, 2-ureido(met)acrilato, N-[2-(2-oxo-oxazolidin-3-il)-etil]-metacrilato, acetoacetoxietilacrilato, acetoacetoxipropilmetacrilato, acetoacetoxibutilmetacrilato, 2-(acetoacetoxi)etilmetacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida

y sus mezclas.

35 Los monómeros M1 son elegidos preferiblemente de modo que la temperatura teórica de transición vítrea del polímero resultante según Fox, en lo sucesivo T<sub>g</sub>(1) no supera un valor de 30 °C, en particular 20 °C y por ejemplo está en el intervalo de -40 °C a +30 °C y en particular en el intervalo de -20 °C a +20 °C.

La cantidad de los monómeros M1 usados en la etapa ii) de polimerización está por regla general en el intervalo de 50 a 98,9 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 60 a 95 % en peso, en particular en el intervalo de 70 a 90 % en peso, referida a la masa total de los monómeros M0 y los monómeros de las composiciones de monómeros M1 y M2.

40 La polimerización de la composición de monómeros M1 ocurre en presencia de una composición de agente dispersante D1. Esta comprende por lo menos un primer agente D1a dispersante, el cual exhibe por lo menos un grupo sulfato o sulfonato.

45 Los agentes D1a dispersantes pueden ser coloides protectores que exhiben grupos sulfato o sulfonato o preferiblemente emulsificantes que exhiben grupos sulfato o sulfonato. Se entiende por coloides protectores, a diferencia de los emulsificantes, los compuestos con pesos moleculares por encima de 2.000 Dalton, mientras los emulsificantes exhiben normalmente pesos moleculares menores. Los agentes D1a dispersantes que exhiben grupos sulfato o sulfonato son usados normalmente en forma de su sal alcalina, en particular su sal de sodio o en forma de sus sales de amonio.

50 Son agentes D1a dispersantes adecuados por ejemplo las sales, en particular las sales alcalinas y de amonio de sulfatos de alquilo, en particular de alquil C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> sulfatos, semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados,

en particular de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 40, semiésteres de ácido sulfúrico de alquifenoles etoxilados, en particular semiésteres de ácido sulfúrico de alquifenoles C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados (grado de EO preferiblemente 3 a 40), dialquil ésteres de ácidos alquilsulfónicos, en particular de ácidos alquil C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-sulfónicos, en particular dialquil-C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-alquil ésteres de ácido sulfonsuccínico, de ácidos alquilbencenosulfónicos, en particular de ácidos alquil C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-bencenosulfónicos, así como de difeniléteres sustituidos con alquilo sulfonados uno o dos veces, por ejemplo de ácido bis(fenilsulfónico)éteres, que en uno o en ambos anillos aromáticos portan un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>. Estos últimos son conocidos en general, por ejemplo a partir del documento US-A-4,269,749, y están disponibles en el comercio, por ejemplo como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company). Son adecuadas también mezclas de las mencionadas sales.

Los agentes D1a dispersantes preferidos son las sales, en particular sales de metales alcalinos de semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes etoxilados, en particular de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 40, semiésteres de ácido sulfúrico con alquifenoles etoxilados, en particular de semiésteres de ácido sulfúrico con alquifenoles C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados (grado EO preferiblemente 3 a 40), de ácidos alquilbencenosulfónicos, en particular de ácidos alquil C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-bencenosulfónicos, así como de difeniléteres sustituidos con alquilo, sulfonados una o dos veces, por ejemplo de ácido bis(fenilsulfónico)éteres, que en uno o ambos anillos aromáticos portan un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>, así como mezclas de ellos.

En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, pp. 192-208 se encuentran otros emulsificantes aniónicos adecuados.

La composición de agente dispersante D1 comprende además por lo menos un segundo agente dispersante D1b, que exhibe por lo menos un grupo fosfato o fosfonato, en el que los grupos fosfato o fosfonato pueden estar presentes en la forma ácida o en la forma de sal, por ejemplo en forma de una sal alcalina y de amonio de ellos. Son agentes dispersante D1bs adecuados por ejemplo mono- y dialquifosfatos, en particular alquifosfatos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alcoxilados, preferiblemente con un grado de alcoxilación en el intervalo de 2 a 40, en particular en el intervalo de 3 a 30, por ejemplo semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes etoxilados C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 40, semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes propoxilados C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, preferiblemente con un grado de propoxilación (grado PO) en el intervalo de 2 a 40 y semiésteres de ácido fosfórico etoxilados-co-propoxilados con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 1 a 20 y un grado de propoxilación de 1 a 20, semiésteres de ácido fosfórico con alquifenoles etoxilados, en particular semiésteres de ácido fosfórico con alquifenoles C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados (grado EO preferiblemente 3 a 40), ácidos alquifosfónicos, en particular ácidos alquifosfónicos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> así como ácidos alquilbencenofosfónicos, en particular ácidos alquilbencenofosfónicos C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>. Son adecuadas también las sales de los agentes dispersante D1bs mencionados anteriormente, en particular las sales alcalinas y de amonio de ellos. Son adecuados también los agentes dispersante D1bs mencionados anteriormente, incluyendo mezclas de las sales mencionadas anteriormente.

Son agentes dispersante D1bs preferidos los semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes etoxilados, en particular semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 30, así como semiésteres de ácido fosfórico con alquifenoles etoxilados, en particular semiésteres de ácido fosfórico con alquifenoles C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados (grado EO preferiblemente 2 a 20), semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados-co-propoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 20 y un grado de propoxilación de 1 a 10, así como las sales de los semiésteres de ácido fosfórico previamente mencionados, en particular las sales de metales alcalinos.

Son agentes dispersante D1bs particularmente preferidos los semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados-co-propoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 20 y un grado de propoxilación de 1 a 10.

Respecto a los agentes dispersantes D1a y D1b y así mismo respecto a los agentes dispersantes D2a y D2b, se entiende por sales de metales alcalinos sobre todo las sales de sodio y potasio. Se entiende por sales de amonio sobre todo las sales que portan como ion contrario NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Preferiblemente la composición de agentes dispersantes contiene los agentes D1a y dispersante D1bs en una relación en peso de D1a a D1b en el intervalo de 1 : 100 a 2 : 1, en particular en el intervalo de 1 : 50 a 1,5 : 1.

Aparte de los mencionados agentes D1a y D1b, la composición de agente dispersante contiene también una o varias sustancias no iónicas con actividad superficial (= agente dispersante D1c no iónico), que son elegidas en particular de entre emulsificantes no iónicos. Son emulsificantes no iónicos adecuados los emulsificantes no iónicos aralifáticos o alifáticos, por ejemplo mono-, di- y trialquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical

- alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado EO: 3 a 100, radical alquilo: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>) así como homo- y copolímeros de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Estos pueden contener copolimerizadas las unidades de óxido de alquileo distribuidas de manera aleatoria o en forma de bloques. Son bien adecuados por ejemplo los copolímeros de bloque EO/PO. Se prefieren etoxilatos de alcanoles de cadena larga (radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, promedio de grado de etoxilación 5 a 100) y entre ellos se prefieren particularmente aquellos con un radical alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> lineal y un promedio de grado de etoxilación de 10 a 50 así como monoalquilfenoles etoxilados.
- 5
- Preferiblemente la composición de agente M1 dispersante contiene menos de 20 % en peso, en particular no más de 10 % en peso de agentes D1c dispersantes no iónicos, referido a la cantidad total de los agentes D1a y dispersante D1bs, y en especial ningún agente D1c dispersante no iónico.
- 10
- Preferiblemente la composición de agente dispersante D1 es usada en una cantidad tal que la cantidad de agente dispersante en la composición de agente dispersante D1 está en el intervalo de 0,2 a 5 % en peso, en particular en el intervalo de 0,5 a 3 % en peso, referida los monómeros en la composición de monómeros M1.
- En la etapa iii) del procedimiento de acuerdo con la invención ocurre la polimerización por radicales en emulsión de la composición de monómeros M2, que comprende 90 a 99,9, en particular 90 a 99 % en peso y en especial 90 a 98 % en peso de monómero MA2 y 0,1 a 10 % en peso, en particular 1 a 10 % en peso y en especial 2 a 10 % en peso de monómero MB2, en la que los datos de cantidades de los monómeros M2a y M2b están referidos en cada caso al peso total de los monómeros presentes en la composición de monómero M2. Son ejemplos de monómeros MA2 los monómeros mencionados como monómeros MA1. Los monómeros MA2 preferidos son los monómeros mencionados como preferidos en relación con los monómeros MA1.
- 15
- 20
- Son monómeros MA2 particularmente preferidos
- ésteres del ácido metacrílico con alcanoles que exhiben 1 a 4 átomos de C como metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-butilmetacrilato y tert-butilmetacrilato, y mezclas de ellos con ésteres de ácido acrílico con alcanoles que exhiben 1 a 4 átomos de C, en especial con tert-butilacrilato.
- Los monómeros MB1 exhiben un enlace doble con insaturación etilénica que puede formar polímeros y poseen una solubilidad en agua de por lo menos 200 g/l o son completamente miscibles con agua. Son ejemplos de los monómeros MB2 los monómeros mencionados como monómeros MB1. Los monómeros MB2 preferidos son los monómeros mencionados como preferidos en la relación con los monómeros MB1.
- 25
- Son monómeros MB2 particularmente preferidos
- ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica con 3 a 8 átomos de C como ácido acrílico y ácido metacrílico;
  - amidas primarias de ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica con 3 a 8 átomos de C como acrilamida y metacrilamida;
- 30
- y sus mezclas.
- Los monómeros M2 son elegidos preferiblemente de modo que la temperatura teórica de transición vítrea del polímero resultante, según Fox, en lo sucesivo T<sub>g</sub>(2), está por lo menos 30 K, en particular por lo menos 50 K por ejemplo 20 a 190 K, en particular 50 a 140 K por encima de T<sub>g</sub>(1). Preferiblemente exhibe T<sub>g</sub>(2) un valor de por lo menos 50 °C, en particular por lo menos 70 °C y está por ejemplo en el intervalo de 50 °C a 150 °C y en particular en el intervalo de 70 °C a 120 °C.
- 35
- La cantidad de los monómeros M1 usados en la etapa iii) de polimerización están por regla general en el intervalo de 1 a 49,9 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 4,5 a 39,5 % en peso, en particular en el intervalo de 9,5 a 29,5 % en peso, referida a la masa total de los monómeros M0 y de los monómeros M1 y M2 de las composiciones.
- 40
- La polimerización en la composición de monómero M2 ocurre en presencia de una composición de agente dispersante D2. Esta comprende por lo menos un primer agente dispersante D2b, el cual exhibe por lo menos un grupo fosfato o fosfonato, en los que el grupo fosfato o fosfonato puede estar presente en la forma ácida o en la forma de sal, por ejemplo en la forma de una sal alcalina y de amonio de ellos. Aparte de ello, la composición de agente dispersante D2 puede comprender uno o varios agentes D2a dispersantes, que exhiben por lo menos un grupo sulfato o sulfonato así como dado el caso también uno o varios agentes D2c dispersantes no iónicos.
- 45
- Como agente dispersante D2b entran en consideración básicamente los agentes dispersantes mencionados como agente dispersante D1b. Son agentes dispersante D2bs adecuados por ejemplo mono- y dialquifosfatos, en particular alquil C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> fosfatos, semiésteres de ácido fosfórico con alcanoles C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alcoxilados, preferiblemente
- 50

con un grado de alcoxilación en el intervalo de 2 a 40, en particular en el intervalo de 3 a 30, por ejemplo semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 40, semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> propoxilados, preferiblemente con un grado de propoxilación (grado PO) en el intervalo de 2 a 40 y semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados-co-propoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 1 a 20 y un grado de propoxilación de 1 a 20, semiésteres de ácido fosfórico con alquilfenoles etoxilados, en particular semiésteres de ácido fosfórico con alquilfenoles C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados (grado EO preferiblemente 3 a 40), ácidos alquifosfónicos, en particular ácidos alquil C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-fosfónicos así como ácidos alquilbencenofosfónicos, en particular ácidos alquil C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-bencenofosfónicos. Son adecuadas también las sales de los agentes dispersante D2bs mencionados anteriormente, en particular las sales alcalinas y de amonio de ellos. Son adecuados también los agentes dispersante D2bs mencionados anteriormente, incluyendo mezclas de las sales mencionadas anteriormente.

Son agentes dispersante D2bs preferidos los semiésteres de ácido fosfórico de alcoholes etoxilados, en particular semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 30, así como semiésteres de ácido fosfórico con alquilfenoles etoxilados, en particular semiésteres de ácido fosfórico con alquilfenoles C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados (grado EO preferiblemente 2 a 20), semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados-co-propoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 20 y un grado de propoxilación de 1 a 10, así como las sales de los semiésteres de ácido fosfórico mencionados anteriormente, en particular las sales de metales alcalinos de ellos.

Son agentes dispersante D2bs particularmente preferidos los semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados-co-propoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 20 y un grado de propoxilación de 1 a 10.

Como agentes D2a dispersantes entran en consideración básicamente los agentes dispersantes mencionados como agentes D1a dispersantes. Son agentes D2a dispersantes preferidos las sales, en particular las sales de metales alcalinos de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados, en particular de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación (grado EO) en el intervalo de 2 a 40, de semiésteres de ácido sulfúrico con alquilfenoles etoxilados, en particular de semiésteres de ácido sulfúrico con alquilfenoles C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados (grado EO preferiblemente 3 a 40), de ácidos alquilbencenosulfónicos, en particular de ácidos alquil C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-bencenosulfónicos, así como de difeniléteres sustituidos con alquilo, sulfonados una o dos veces, por ejemplo de bis(ácido fenil-sulfónico)éteres, que en uno o ambos anillos aromáticos portan un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>, así como mezclas de ellos.

Preferiblemente la composición de agente dispersante contiene los agentes dispersantes D2a y D2b en una relación en peso de D2a a D2b en el intervalo de 0 a 1 : 2, en particular en el intervalo de 0 a 1 : 5. En particular la composición de agente 2 dispersante no contiene más de 10 % en peso de agentes D2a dispersantes, referida a la cantidad total de los agentes dispersantes D2a y D2b, y en especial ningún agente D2a dispersante.

Aparte de los agentes D2b y dado el caso D2a dispersantes mencionados anteriormente, la composición de agente dispersante puede contener también una o varias sustancias no iónicas con actividad superficial (=agente D2c dispersante no iónico), que son elegidas en particular de entre emulsificantes no iónicos. Son agentes D2c dispersantes no iónicos adecuados los emulsificantes no iónicos mencionados en la relación con los agentes D1c dispersantes no iónicos.

Preferiblemente, la composición de agente M2 dispersante contiene menos de 20 % en peso, en particular no más de 10 % en peso de agente D2c dispersante no iónico, referido a la cantidad total de los agentes D2a y dispersante D2bs, y en especial ningún agente D2c dispersante no iónico.

Preferiblemente, se usa la composición de agente dispersante D2 en una cantidad tal que la cantidad de agente dispersante en la composición de agente dispersante D2 está en el intervalo de 2 a 15 % en peso, en particular en el intervalo de 3,5 a 10 % en peso, referida a los monómeros en la composición de monómero M2.

Para las propiedades de las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención, ha probado ser ventajoso cuando la relación en peso (1) de los agentes dispersantes presentes en la composición de agente dispersante D1 a los monómeros de la composición de monómero M1, es inferior a la relación en peso (2) de los agentes dispersantes presentes en la composición de agente dispersante D1 a los monómeros de la composición de monómero M2, es decir cuando el cociente de la relación en peso (1) a la relación en peso (2), es inferior a 1 y en particular está en el intervalo de 1 : 1,5 a 1 : 10.

Para las propiedades de dispersiones de polímero de acuerdo con la invención, ha probado ser ventajoso además cuando la cantidad de agente dispersante en la composición de agente dispersante D1 está en el intervalo de 0,5 a 3 % en peso, referida a los monómeros en la composición de monómero M1 y la cantidad de agente dispersante

en la composición de agente dispersante D2 está en el intervalo de 3,5 a 10 % en peso, referida a los monómeros en la composición de monómero M2.

De acuerdo con la invención, la preparación de la dispersión acuosa de polímero ocurre mediante polimerización sucesiva en emulsión de las composiciones de monómeros M1 y M2, en la que la composición de monómero M1 en presencia de la dispersión de polímero S o en la dispersión de polímero S es sometida a una polimerización en emulsión por radicales y a continuación en la dispersión de polímero así obtenida, la composición de monómero M2 es sometida a una polimerización en emulsión por radicales.

En formas preferidas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se procede de modo que se preparan in situ la dispersión de polímero, es decir los monómeros M0 y dado el caso M0\*son sometidos a una polimerización en emulsión acuosa por radicales, es decir los monómeros M0 y dado el caso M0\* con insaturación etilénica forman polímero en presencia de por lo menos un agente dispersante y por lo menos un iniciador de polimerización, de acuerdo con el procedimiento de una polimerización en emulsión por radicales y a continuación se ejecutan las etapas ii) y iii) en la dispersión de polímero S así preparada.

Las condiciones necesarias para la ejecución de la polimerización en emulsión por radicales de los monómeros M0 y las composiciones de monómeros M1 y M2 son suficientemente familiares para los expertos, por ejemplo a partir del estado de la técnica citado al principio así como a partir de "Emulsionpolymerisation" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 ff. (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, vol. 1, páginas 35 ff. (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 ff. (1972); D. Diederich, Chemie en unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion polymerization, Interscience Publishers, Nueva York (1965); el documento DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, editorial Springer, Berlín (1969)].

El desencadenamiento de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales ocurre por medio de un iniciador de polimerización por radicales (iniciador por radicales o promotor por radicales). Al respecto, pueden ser en principio tanto peróxidos, como también compuestos azo. Evidentemente entran en consideración también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las mono- o disales de metales alcalinos o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales de mono- y disodio, potasio o amonio o peróxidos orgánicos, como alquilhidroperóxidos, por ejemplo tert.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos, como di-tert.-butil- o di-cumilperóxido. Como compuestos azo encuentran aplicación esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes oxidantes para el sistema iniciador redox entran en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes reductores correspondientes pueden usarse compuestos de azufre con bajos estados de oxidación, como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo sulfoxilato de formaldehído de potasio y/o sodio, sales alcalinas, en especial sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfinicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (II) y amonio, fosfato de hierro (II), enodoles, como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, como sorbosa glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona.

Los iniciadores por radicales preferidos son peróxidos inorgánicos, en particular peroxodisulfatos, así como sistemas iniciadores redox.

Por regla general la cantidad de iniciador por radicales usado, referida a la cantidad total de monómeros de la respectiva etapa de polimerización, es 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3 % en peso y en particular preferiblemente 0,2 a 1,5 % en peso.

La cantidad necesaria de iniciador por radicales para el procedimiento de acuerdo con la invención para la polimerización en emulsión en la etapa ii) y iii) puede ser colocada previamente completamente en el recipiente de polimerización. Sin embargo, es ventajoso no colocar previamente o colocar sólo una cantidad parcial del iniciador por radicales, preferiblemente no más de 30 % en peso, en particular no más de 20 % en peso, referida a la cantidad total del iniciador por radicales necesario en las etapas ii) y iii), en el medio acuoso de polimerización antes del inicio de la reacción de polimerización en la etapa ii) de polimerización, y entonces bajo condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales de acuerdo con la invención, en la etapa ii) de polimerización y etapa iii) de polimerización agregar la cantidad total o la cantidad dado el caso remanente de acuerdo con el consumo, de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con corrientes de cantidades que permanecen constantes o que cambian.

Se entiende por inicio de la reacción de polimerización al inicio de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el medio acuoso de polimerización, después de la formación de radicales del iniciador por radicales. Al respecto, el inicio de la reacción de polimerización puede ocurrir por adición de iniciador por radicales al medio acuoso de polimerización, en el recipiente de polimerización bajo condiciones de polimerización. Sin embargo, también es posible colocar los monómeros M1 en el recipiente de polimerización, agregar una parte o la cantidad total del iniciador por radicales al recipiente de polimerización en la etapa ii) de polimerización bajo condiciones que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura, y después en el medio acuoso de polimerización ajustar las condiciones de polimerización. Al respecto, se entiende por condiciones de polimerización en general las temperaturas y presiones bajo las cuales transcurre la polimerización en emulsión acuosa, con suficiente velocidad de polimerización. En particular dependen del iniciador por radicales usado. De modo ventajoso se eligen el tipo y cantidad de iniciador por radicales, temperatura de polimerización y presión de polimerización de modo que siempre están disponibles suficientes radicales iniciadores, para iniciar o mantener la reacción de polimerización.

En particular se ha probado colocar previamente la cantidad parcial del iniciador por radicales, preferiblemente no más de 30 % en peso, en particular no más de 20 % en peso, referida a la cantidad total del iniciador de polimerización necesario para las etapas ii) y iii) de polimerización.

Para la polimerización en la etapa ii) pueden colocarse previamente los monómeros M1 completamente en el recipiente de reacción o ser añadidos en el curso de la polimerización. En particular se ha probado agregar al recipiente de polimerización la mayoría de los monómeros M1, en particular por lo menos 80 % en peso o la cantidad total de los monómeros M1 bajo condiciones de polimerización. Preferiblemente, la adición de los monómeros M1 ocurre en un periodo de tiempo de por lo menos 30 minutos, en particular en un periodo de 0,5 a 10 horas y en especial en un periodo de 1 a 5 horas. La adición de los monómeros M1 puede ocurrir en ausencia de disolvente o preferiblemente en forma de una emulsión acuosa. Preferiblemente, la adición de los monómeros M1 ocurre de manera continua con corrientes de cantidades que permanecen constantes. Preferiblemente la dosificación de la cantidad total de los monómeros M1 ocurre como mezcla de monómeros de los monómeros MA1 y MB1, en particular de manera ventajosa en forma de una emulsión acuosa de monómeros. Esencialmente, de acuerdo con la invención debieran incluirse también variantes de procedimiento, en las cuales en la etapa ii) de polimerización cambian las composiciones de la composición de monómeros M1, por ejemplo en un modo de gradiente o en etapas, familiar para los expertos. En formas preferidas de realización, durante la etapa ii) de polimerización, ocurre sin modificación de la composición de monómero M1.

La etapa iii) de polimerización es ejecutada a continuación de la etapa ii) de polimerización. El espacio de tiempo entre la terminación de la etapa ii) de polimerización y el comienzo de la polimerización de los monómeros M2 puede ser de pocos minutos a varias horas. Al respecto, la temperatura puede descender por debajo de la temperatura necesaria para la polimerización de los monómeros M1 o M2. Sin embargo, preferiblemente la polimerización de los monómeros M2 ocurre en la etapa iii) inmediatamente a continuación de la polimerización de los monómeros M1 en la etapa ii). Preferiblemente se eligen las condiciones de polimerización en la etapa ii) de modo que los monómeros M1 son transformados en la etapa ii) de polimerización antes del inicio de la adición de los monómeros M2 hasta un rendimiento de > 95 % en peso, ventajosamente  $\geq 98$  % en peso.

Para la polimerización en la etapa iii) pueden colocarse previamente por completo en el recipiente de reacción los monómeros M2 después de la terminación de la etapa ii) o ser añadidos en el curso de la polimerización. En particular se ha probado añadir la mayoría de los monómeros M2, en particular por lo menos 80 % en peso o la cantidad total de los monómeros M2 bajo condiciones de polimerización al recipiente de polimerización. Preferiblemente la adición de los monómeros M2 ocurre en un periodo de tiempo de por lo menos 10 minutos, en particular en un periodo de tiempo de 20 minutos a 50 horas y en especial en un periodo de tiempo de 0,5 a 2 horas. La adición de los monómeros M2 puede ocurrir en ausencia de disolvente o preferiblemente en forma de una emulsión acuosa. Preferiblemente la adición de los monómeros M2 ocurre de manera continua con corrientes de cantidades que se mantienen constantes. Preferiblemente la dosificación de la cantidad total de los monómeros M2 ocurre como mezcla de monómeros de los monómeros MA2 y MB2, en particular de manera ventajosa en forma de una emulsión acuosa de monómeros. Esencialmente, de acuerdo con la invención debieran incluirse también variantes de procedimiento, en las cuales en la etapa iii) de polimerización cambian las composiciones de la composición de monómeros M2, por ejemplo en un modo de gradiente o en etapas, familiar para los expertos. En formas preferidas de realización, durante la etapa iii) de polimerización, ocurre sin modificación de la composición de monómero M2.

La polimerización en emulsión acuosa por radicales de acuerdo con la invención puede ser ejecutada a temperaturas en el intervalo de 0 a 170 °C. Al respecto se aplican por regla general temperaturas de 50 a 120 °C, frecuentemente 60 a 120 °C y a menudo 70 a 110 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales de acuerdo con la invención puede ser ejecutada a una presión inferior, igual o mayor a 101,325 kPa (presión atmosférica), de modo que la temperatura de polimerización supera 100 °C y puede ser de hasta 170 °C.

Preferiblemente se polimerizan bajo elevada presión monómeros fácilmente volátiles, como por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo. Al respecto, la presión puede adoptar valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar (absoluta) o incluso mayores. Si se ejecutan las polimerizaciones en emulsión a baja presión, se ajustan presiones de 950 mbar, frecuentemente de 900 mbar y a menudo 850 mbar (absoluta). De modo ventajoso se ejecuta la polimerización en emulsión acuosa por radicales de acuerdo con la invención, a 101,325 kPa con exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

La polimerización de las etapas ii) y iii) puede ser ejecutada dado el caso en presencia de reguladores. Se entienden por reguladores los compuestos que transfieren cadenas por radicales, los cuales reducen el peso molecular o controlan el crecimiento de la cadena en la polimerización. Son ejemplos de reguladores los compuestos alifáticos y/o aromáticos de halógenos, como por ejemplo cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, cloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, compuestos tio orgánicos, como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isómeros, n-octanotiol y sus compuestos isómeros, n-nonanotiol y sus compuestos isómeros, n-decanotiol y sus compuestos isómeros, n-undecanotiol y sus compuestos isómeros, n-dodecanotiol y sus compuestos isómeros, n-tridecanotiol y sus compuestos isómeros, tioles sustituidos, como por ejemplo 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, como bencenotiol, orto-, meta-, o para-metilbencenotiol, así como todos los compuestos de azufre descritos en el Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, como acetaldeído, propionaldeído y/o benzaldeído, ácidos grasos insaturados, como ácido oleico, dienos con enlaces dobles no conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que pueden ser sustraídos fácilmente, como por ejemplo tolueno. Sin embargo, también es posible usar mezclas de reguladores previamente mencionados que no se alteran. La cantidad total de reguladores usados dado el caso en el procedimiento de acuerdo con la invención, referida a la cantidad total de monómeros M1 + M2, no supera por regla general 1 % en peso.

La polimerización en emulsión en la etapa ii) ocurre de manera natural en un medio acuoso de polimerización, que aparte de agua contiene el polimerizado de la dispersión de polímero S y la sustancia con actividad superficial de la dispersión de polímero S. La polimerización en emulsión en la etapa iii) ocurre de manera natural en un medio acuoso de polimerización, el cual aparte de agua contiene el polimerizado de la etapa ii) de polimerización y la sustancia con actividad superficial de la dispersión de polímero S así como la sustancia con actividad superficial de la composición de agente dispersante D1. El medio acuoso de reacción en las etapas ii) y iii) de polimerización puede comprender en principio también en cantidades de orden inferior ( $\leq 5$  % en peso) disolventes orgánicos solubles en agua, como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etc. Sin embargo, preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en ausencia de tales disolventes.

Frecuentemente es ventajoso cuando la dispersión acuosa de polimerizado obtenida después de terminar la etapa iii) de polimerización, es sometida a tratamiento posterior para reducir el contenido residual de monómeros. Al respecto, el tratamiento posterior ocurre bien sea por vía química, por ejemplo completando la reacción de polimerización mediante uso de un sistema más efectivo de iniciadores por radicales (denominada polimerización posterior) y/o por vía física, por ejemplo mediante arrastre de la dispersión acuosa de polimerizado con vapor de agua o gas inerte. Los correspondientes procedimientos químicos y/o físicos son familiares para los expertos - véanse por ejemplo los documentos 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 DE-A 19847115. Al respecto, la combinación de tratamiento físico y químico ofrece como ventaja que aparte de los monómeros con insaturación etilénica que no reaccionaron, también se eliminan de la dispersión acuosa de polimerizado otros componentes orgánicos fácilmente volátiles que interfieren (los denominados VOCs [compuestos orgánicos volátiles]).

Las partículas de polímero de las partículas de polímero obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención, exhiben por lo menos 3 fases P0, P1 y P2 de polímero, en las que la fase P0 de polímero está constituida por los monómeros M0, la fase P1 de polímero está constituida por monómeros de la composición de monómero M1 y la fase P2 de polímero está constituida por los monómeros de la composición de monómero M2.

De acuerdo con ello, la temperatura de transición vítrea de la fase P1 de polímero tiene preferiblemente un valor máximo de 30 °C, en particular máximo 20 °C y está por ejemplo en el intervalo de -40 °C a +30 °C y en particular en el intervalo de -20 °C a +20 °C.

La temperatura de transición vítrea de la fase P2 de polímero tiene preferiblemente un valor de por lo menos 50 °C,

en particular por lo menos 70 °C y está por ejemplo en el intervalo de 50 °C a 150 °C y en particular en el intervalo de 70 °C a 120 °C.

5 La diferencia entre la temperatura de transición vítrea de la fase P1 de polímero y la temperatura de transición vítrea de la fase P2 de polímero es por regla general por lo menos 30 K, en particular por lo menos 50 K por ejemplo 20 a 190 K, en particular 50 a 140 K.

La temperatura de transición vítrea es ejecutada según el procedimiento DSC (calorimetría de barrido diferencial, 20 K/min, medición de punto medio) de acuerdo con DIN 53765:1994-03 o ISO 11357-2, en el que la preparación de la muestra ocurre preferiblemente de acuerdo con DIN EN ISO 16805:2005.

10 Las dispersiones acuosas de polimerizado obtenidas de acuerdo con la invención exhiben comúnmente contenidos de materia seca de polímero en el intervalo de 10 a 70 % en peso, frecuentemente 20 a 65 % en peso y a menudo 30 a 60 % en peso, referidos en cada caso al peso total de la dispersión acuosa de polímero.

15 Las dispersiones acuosas de polimerizado obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención exhiben partículas de polimerizado que por regla general exhiben un promedio ponderado de diámetro  $D_w$  en el intervalo de 30 a 500 nm, en particular en el intervalo de 50 a 200 nm y en especial en el intervalo de 50 nm a 150 nm. La determinación del promedio ponderado de diámetro de partícula es conocida por los expertos y ocurre por ejemplo mediante el Método de la Ultracentrífuga Analítica. En este documento se entiende por promedio ponderado de diámetro de partícula el promedio ponderado del valor  $D_{w50}$  determinado mediante el Método de la Ultracentrífuga Analítica (para ello véase 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).

20 Las dispersiones acuosas de polimerizado obtenibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención exhiben partículas de polimerizado que poseen por regla general una distribución estrecha de tamaño de partícula. En el marco de este documento, debería entenderse por distribución estrecha de tamaño de partícula, cuando la relación del promedio ponderado de diámetro de partícula  $D_{w50}$  y el promedio aritmético de diámetro de partícula  $D_{N50}$ , determinados según el Método de la Ultracentrífuga Analítica,  $[D_{w50}/D_{N50}] \leq 2,0$ , preferiblemente  $\leq 1,5$  y en particular preferiblemente  $\leq 1,2$  o  $\leq 1,1$ .

25 Las dispersiones acuosas de polimerizado accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención con distribuciones estrechas de tamaño de partícula y promedios ponderados de diámetro de partícula  $D_w \leq 200$  nm, en particular con  $D_w \leq 150$  nm exhiben una transparencia sorprendentemente elevada y por ello son adecuadas en particular como aglutinantes en formulaciones acuosas transparentes para recubrimientos de madera. Para ello se muestran frecuentemente ventajas como baja necesidad de espesantes para el ajuste de una determinada viscosidad, así como buena y profunda coloración en el uso de pigmentos coloreados, buen poder de penetración de la formulación en la superficie de la madera o buen "acrecentamiento" del grano de madera. Además, las dispersiones acuosas de polimerizado de acuerdo con la invención exhiben mejorada capacidad para ser filtradas en comparación con las correspondientes dispersiones acuosas de polimerizado no de acuerdo con la invención.

30 Evidentemente, las dispersiones acuosas de polimerizado de acuerdo con la invención accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser usadas como componentes en la fabricación de adhesivos, masas para sellado, yesos plásticos, colores de cobertura para papel, fieltros de fibra, agentes de cobertura y agentes de recubrimiento para sustratos orgánicos así como para la modificación de aglutinantes minerales.

35 Además, a partir de las dispersiones acuosas de polimerizado de acuerdo con la invención, son accesibles de manera sencilla (por ejemplo secado por congelación o atomización) los correspondientes polvos de polimerizado. Estos polvos de polimerizado accesibles de acuerdo con la invención se usan así mismo como componentes en la fabricación de adhesivos, masas para sellado, yesos plásticos, colores de cobertura para papel, fieltros de fibra, agentes de cobertura y agentes de recubrimiento para sustratos orgánicos así como para la modificación de aglutinantes minerales.

40 Las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención pueden ser formuladas en composiciones de recubrimiento libres de pigmento y pigmentadas. En esta relación, el concepto "composiciones pigmentadas de recubrimiento" comprende en particular colorantes y barnices que contiene pigmento. De manera preferida son adecuados para la fabricación de colorantes que tienen pigmento, que contienen por lo menos un pigmento, en particular por lo menos un pigmento blanco. De manera así mismo preferida son adecuados para la fabricación de barnices, que a diferencia de los colores, son transparentes o semitransparentes y que, a diferencia de los colores, contienen sólo pequeñas cantidades de pigmento, en los que los pigmentos son elegidos preferiblemente de entre pigmentos (semi)transparentes, como por ejemplo óxido de hierro ultrafino. Aparte de los pigmentos, las composiciones para recubrimiento pueden contener uno o varios materiales de relleno, en particular uno o varios

materiales inorgánicos de relleno.

La cantidad de pigmentos y materiales de relleno de las composiciones de recubrimiento puede ser descrita de manera de por sí conocida, por la concentración volumétrica de pigmento (PVK). La PVK describe la relación de volumen de pigmentos ( $V_P$ ) y materiales de relleno ( $V_F$ ) respecto al volumen total, consistente en el volumen de aglutinante ( $V_B$ ), pigmentos y materiales de relleno de una película de recubrimiento seca, en porcentaje:  $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ .

Los efectos de acuerdo con la invención de las dispersiones de polímero se tornan importantes en particular en colores que tienen pigmento, que exhiben una PVK de por lo menos 5, en particular por lo menos 10. Preferiblemente la PVK no supera un valor de 50, en particular 40 y está especialmente en el intervalo de 10 a 35.

Los efectos de acuerdo con la invención de las dispersiones de polímero se tornan importantes sin embargo también en barnices, que exhiben normalmente un contenido de pigmento/material de relleno inferior a 5 % en peso, referido al barniz, y de acuerdo con ello exhiben una PVK inferior a 10, en particular inferior a 5.

Son pigmentos adecuados por ejemplo pigmentos blancos inorgánicos, como dióxido de titanio, preferiblemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, Litopon (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo óxido de hierro, hollín, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarina, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul parisino o verde imperial. Aparte de los pigmentos inorgánicos, los colores en dispersión de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos coloreados orgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, marrón Van Dyke, rojo toluidina, rojo para, amarillo Hanse, índigo, colorantes azo, colorantes antraquinoides e indigoides así como pigmentos de dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y de complejos metálicos. Son adecuados también pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de luz, como las dispersiones Ropaque® y AQACell®. Además son adecuadas las marcas Luconil® de la compañía BASF SE, como por ejemplo el amarillo Lyconil®, marrón Luconil® y rojo Luconil®, en particular las variantes transparentes.

Son ejemplos de materiales adecuados de relleno los silicatos de aluminio, como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se prefieren materiales de relleno naturales finamente divididos. Los materiales de relleno pueden ser usados como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica se han probado en particular mezclas de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Los materiales de cobertura brillantes exhiben por regla general sólo pequeñas cantidades de materiales de relleno muy finamente divididos o no contienen materiales de relleno. Entre los materiales de relleno se cuentan también agentes de opacidad, que de manera deseada interfieren fuertemente con el brillo. Los agentes de opacidad son por regla general transparentes y pueden ser orgánicos como también inorgánicos. Son ejemplos de agentes de opacidad los silicatos inorgánicos, por ejemplo las marcas Siloid® de W. R. Grace & Company y las marcas Acematt® de la compañía Evonik GmbH. Los agentes orgánicos de opacidad son obtenibles por ejemplo de la compañía BYK-Chemie GmbH bajo las marcas Ceraflour® y las marcas Ceramat®, de la compañía Deuteron GmbH bajo la marca Deuteron MK®.

En modificaciones preferidas, se acondicionan las composiciones de recubrimiento como composición de agente de recubrimiento que tiene pigmentos blancos, es decir contienen por lo menos un pigmento blanco y dado el caso uno o varios materiales de relleno. En particular, como pigmento blanco contienen dióxido de titanio, preferiblemente en la forma de rutilo, dado el caso en combinación con uno o varios materiales de relleno. De modo particularmente preferido las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen un pigmento blanco, en particular dióxido de titanio, preferiblemente en la forma de rutilo, en combinación con uno o varios materiales de relleno, por ejemplo tiza, talco o sus mezclas.

Las composiciones acuosas de recubrimiento de acuerdo con la invención (agentes acuosos de cobertura) pueden contener otros agentes auxiliares, aparte el polímero P1, el polímero P2, el pigmento y agua.

Entre los agentes auxiliares se cuentan

-agentes humectantes o dispersantes,

-formadores de película,

-espesantes,

-agentes de fluidez,

- biocidas y

-antiespumantes.

Los agentes humectantes o dispersantes son por ejemplo polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y de amonio de copolímeros de ácido acrílico o anhídrido maleico, polifosfonatos, como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico de sodio así como sales de ácido naftalenosulfónico, en particular sus sales de sodio.

- 5 Son agentes auxiliares formadores de película adecuados por ejemplo Texanol® de la compañía Eastman Chemicals y los glicoléteres y -ésteres, obtenibles por ejemplo en el mercado de BASF SE bajo los nombres Solvenon® y Lusolvan®, y de Dow bajo los nombres comerciales Dowanol®. La cantidad es preferiblemente <10 % en peso y de modo particular preferiblemente < 5 % en peso sobre el total de la formulación. También es posible formular completamente sin disolvente.
- 10 Son espesantes adecuados por ejemplo espesantes de asociación, como espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante es por regla general inferior a 2,5 % en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 1,5 % en peso de espesante, y en especial 0,05 a 1 % en peso, referida al contenido de materia seca del agente de recubrimiento.
- 15 En M. Schwartz y R. Baumstark "Water-based Acrilates for Decorative Coatings", Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 2001, pp. 191-212 (ISBN 3-87870-726-6) se describen detalladamente otras indicaciones de formulación para coberturas para madera.

20 La fabricación de las composiciones de agentes de recubrimiento ocurre de manera de por sí conocida mediante mezcla de los componentes en dispositivos comunes de mezcla para ello. Se ha probado preparar a partir de los pigmentos, agua y dado el caso los agentes auxiliares, una pasta o dispersión acuosa y justo después el aglutinante polimérico, es decir por regla general mezclas la dispersión acuosa de polímeros, con la pasta de pigmento o dispersión de pigmento.

Las composiciones de agentes de recubrimiento pueden ser aplicadas de manera común sobre sustratos, por ejemplo mediante esparcimiento, atomización, inmersión, laminación, aplicación con rasqueta.

25 Las composiciones acuosas de agente de recubrimiento son adecuadas de manera ventajosa para el recubrimiento de sustratos, en particular de madera.

Al respecto, el recubrimiento del sustrato ocurre de manera que el sustrato es recubierto primero con una formulación acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención y a continuación de ello el recubrimiento acuoso es sometido a una etapa de secado, en particular en el intervalo de temperatura  $\geq -10$  y  $\leq 50$  °C, ventajosamente  $\geq 5$  y  $\leq 40$  °C y en particular ventajosamente  $\geq 10$  y  $\leq 35$  °C.

30 Los siguientes ejemplos no limitantes deberían explicar la invención.

## Ejemplos

### A. Ejemplos de fabricación:

#### 1. Análisis

35 Se determinó el contenido de materia seca, secando una cantidad definida de la dispersión acuosa de polimerizado (aproximadamente 2 g) en un crisol de aluminio con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm a 120 °C en una cabina de secado hasta peso constante (aproximadamente 2 horas). Se realizaron dos mediciones separadas. El valor indicado en el ejemplo representa el valor medio de los resultados de las dos mediciones.

40 Se determinó el promedio de diámetro de partícula de las partículas de polimerizado mediante dispersión dinámica de luz de una dispersión acuosa de polimerizado, diluida con agua desionizada a 0,005 a 0,01 % en peso a 23 °C, por medio de un equipo de alto desempeño para medir el tamaño de partícula (HPPS) de la compañía Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el promedio de diámetro de la evaluación acumulativa ( $Z_{\text{promedio}}$  acumulativo) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

45 Se determinó la temperatura de transición vítrea mediante el procedimiento DSC (calorimetría de barrido diferencial, 20 K/min, medición de punto medio, DIN 53765) por medio de un aparato DSC 822 (serie TA 8000) de la compañía Mettler-Toledo.

#### Materiales para uso

Solución de emulsificante 1: solución acuosa al 20 % en peso de dodecilsulfonato de sodio

Solución de emulsificante 2: solución acuosa al 45 % en peso de un ácido bis(fenilsulfónico)éter sustituido

con alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> (Dowfax® 2A1)

Solución de emulsificante 3: semiéster de ácido fosfórico de un alcohol graso etoxilado-co-propoxilado C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> con 14-18 EO y 4-8 PO.

5 Monómero de urea: solución al 25 % en peso de N-(2-metacriloxietil)imidazolin-2-ona en metilmetacrilato

### Ejemplo de comparación 1 (Dispersión VD1)

10 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y control de temperatura se colocaron previamente a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno 459,7 g de agua desionizada y 10,5 g de solución de emulsificante 1 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se agregaron 35 g de metilmetacrilato y a continuación manteniendo la temperatura se agregaron 4,0 g de Adición 3 y se realizó polimerización por 5 minutos. Después de ello se añadieron continuamente, comenzando simultáneamente, la Adición 1 en un periodo de 135 minutos y paralelo a ello la cantidad restante de Adición 3 en un periodo de 180 minutos con corrientes de cantidades que permanecían constantes. Al respecto, dentro de los primeros 10 minutos se aumentó la temperatura de polimerización a 87 °C. Una vez terminada la Adición 1 se inició de inmediato la Adición 2 y se dosificó en un periodo de 45 minutos con corriente de cantidad que permanecía constante.

Adición 1 (Emulsión de):

645,4 g agua desionizada  
 2,2 g solución de emulsificante 2  
 7,0 g solución de emulsificante 1  
 20 105,0 g solución de emulsificante 3  
 16,2 g una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida  
 4,9 g ácido metacrílico  
 54,3 g monómero de urea  
 353,1 g metilmetacrilato y  
 25 664,6 g 2-etilhexilacrilato

Adición 2 (emulsión de):

155,4 g agua desionizada  
 63,0 g solución de emulsificante 3  
 16,1 g ácido metacrílico  
 30 263,9 g metilmetacrilato

Adición 3 (solución homogénea de):

26,0 g agua desionizada y  
 2,0 g peroxodisulfato de sodio

Adición 4 (solución homogénea de):

35 23,7 g agua desionizada y  
 0,3 g peroxodisulfato de sodio

40 Una vez terminadas las Adiciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización por otros 15 minutos a 87 °C. Después de ello a continuación se dosificó la Adición 4 en 15 min, se enfrió a 80 °C y a ésta temperatura se agitó adicionalmente por 1,25 horas. Después se neutralizó con 8,96 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso, a continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida y se filtró en un filtro de 125 µm.

Los 2.917,3 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de materia seca de 47,6 % en peso y un valor de pH de 8,0. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada exhibía un promedio de diámetro de partícula de 123 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz.

**Ejemplo de comparación 2 (Dispersión VD2)**

- 5 La fabricación de la dispersión VD2 ocurrió de acuerdo con la instrucción indicada para el Ejemplo de comparación 1 con desviación en la composición en Adición 1 y Adición 2:

Adición 1 (Emulsión de):

- 641,2 g agua desionizada
- 2,2 g solución de emulsificante 2
- 10 14,0 g solución de emulsificante 1
- 84,0 g solución de emulsificante 3
- 16,2 g una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
- 4,9 g ácido metacrílico
- 54,3 g monómero de urea

- 15 353,1 g metilmetacrilato y

664,6 g 2-etilhexilacrilato

Adición 2 (Emulsión de):

- 155,4 g agua desionizada
- 84,0 g solución de emulsificante 3
- 20 16,1 g ácido metacrílico
- 263,9 g metilmetacrilato

Los 2.920 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de materia seca de 47,8 % en peso y un valor de pH de 8,1. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada exhibía un promedio de diámetro de partícula de 125 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz.

**25 Ejemplo de comparación 3 (Dispersión VD3)**

- 30 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y control de temperatura se colocaron previamente a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno 470,7 g de agua desionizada y 42 g de solución de emulsificante 1 y bajo agitación se calentó a 87 °C. Al alcanzar esta temperatura se agregaron 56,34 g de Adición 1 y a continuación manteniendo la temperatura se agregaron 4,0 g de Adición 3 y se realizó polimerización por 5 minutos. Después de ello se añadieron continuamente, comenzando simultáneamente, la cantidad restante de la Adición 1 en un periodo de 135 minutos y paralelo a ello la cantidad restante de Adición 3 en un periodo de 210 minutos con corrientes de cantidades que permanecían constantes. Inmediatamente después de terminar la Adición 1 se inició la Adición 2 y se dosificó en un periodo de 75 minutos con corriente de cantidad que permanecía constante.

35 Adición 1 (Emulsión de):

- 661,1 g agua desionizada
- 59,5 g solución de emulsificante 1
- 16,8 g una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
- 10,5 g ácido metacrílico
- 40 56,0 g monómero de urea
- 359,1 g metilmetacrilato y

686,0 g 2-etilhexilacrilato

Adición 2 (Emulsión de):

184,1 g agua desionizada

13,3 g solución de emulsificante 1

5 10,5 g ácido metacrílico

269,5 g metilmetacrilato

Adición 3 (solución homogénea de):

26,0 g agua desionizada y

2,0 g peroxodisulfato de sodio

10 Adición 4 (solución homogénea de):

23,7 g agua desionizada y

0,3 g peroxodisulfato de sodio

Una vez terminadas las Adiciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización por otros 15 minutos a 87 °C. Después de ello a continuación se dosificó la Adición 4 en 20 min, y a ésta temperatura se agitó adicionalmente por 1,25 hora. Después se neutralizó con 5,6 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso, a continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida y se filtró en un filtro de 125 µm.

Los 2.896,7 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de materia seca de 49,1 % en peso y un valor de pH de 7,6. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada exhibía un promedio de diámetro de partícula de 97 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz.

### Ejemplo 1 (Dispersión D1)

La fabricación de la dispersión D1 ocurrió según la instrucción indicada para el Ejemplo de comparación 1 con variación en la composición, en Adición 1 y Adición 2:

Adición 1 (Emulsión de):

25 715,8 g agua desionizada

2,2 g solución de emulsificante 2

34,3 g solución de emulsificante 1

35,0 g solución de emulsificante 3

16,2 g una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida

30 4,9 g ácido metacrílico

54,3 g monómero de urea

353,1 g metilmetacrilato y

664,6 g 2-etilhexilacrilato

Adición 2 (Emulsión de):

35 111,7 g agua desionizada

133,0 g solución de emulsificante 3

16,1 g ácido metacrílico

263,9 g metilmetacrilato

Los 2.974,3 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de materia seca de 47,5 % en peso y un valor de pH de 7,8. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada exhibía un promedio de diámetro de partícula de 125 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz.

**Ejemplo 2 (Dispersión D2)**

- 5 La fabricación de la dispersión D2 ocurrió de acuerdo con la instrucción indicada para el Ejemplo de comparación 1 con desviaciones en la composición, en Adición 1 y Adición 2:

Adición 1 (Emulsión de):

637,7 g agua desionizada

2,2 g solución de emulsificante 2

10 21,0 g solución de emulsificante 1

35,0 g solución de emulsificante 3

59,5 g una solución acuosa al 50% en peso de acrilamida

4,9 g ácido metacrílico

54,3 g monómero de urea

15 353,1 g metilmetacrilato y

664,6 g 2-etilhexilacrilato

Adición 2 (Emulsión de):

155,4 g agua desionizada

108,5 g solución de emulsificante 3

20 16,1 g ácido metacrílico

263,9 g metilmetacrilato

Los 2.922,9 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de materia seca de 47,8 % en peso y un valor de pH de 8,0. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada exhibía un promedio de diámetro de partícula de 128 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz.

25 **Ejemplo 3 (Dispersión D3)**

La fabricación de la dispersión D3 ocurrió de acuerdo con la instrucción indicada para el Ejemplo de comparación 1 con desviaciones de composición en Adición 1 y Adición 2:

Adición 1 (Emulsión de):

641,8 g agua desionizada

30 2,2 g solución de emulsificante 2

14,0 g solución de emulsificante 1

80,5 g solución de emulsificante 3

16,2 g una solución acuosa al 50% en peso de acrilamida

4,9 g ácido metacrílico

35 54,3 g monómero de urea

353,1 g metilmetacrilato y

664,6 g 2-etilhexilacrilato

Adición 2 (Emulsión de):

155,8 g agua desionizada

87,5 g solución de emulsificante 3

16,1 g ácido metacrílico

263,9 g metilmetacrilato

- 5 Los 2.921,1 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de materia seca de 48,0 % en peso y un valor de pH de 7,9. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada exhibía un promedio de diámetro de partícula de 132 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz.

**Ejemplo 4 (Dispersión D4)**

- 10 La fabricación de la dispersión D4 ocurrió de acuerdo con la instrucción indicada para el Ejemplo de comparación 1 con desviación de concentración en Adición 1 y Adición 2:

Adición 1 (Emulsión de):

637,0 g agua desionizada

2,2 g solución de emulsificante 2

30,1 g solución de emulsificante 1

- 15 67,2 g solución de emulsificante 3

16,2 g una solución acuosa al 50% en peso de acrilamida

4,9 g ácido metacrílico

54,3 g monómero de urea

353,1 g metilmetacrilato y

- 20 664,6 g 2-etilhexilacrilato

Adición 2 (Emulsión de):

155,4 g agua desionizada

67,9 g solución de emulsificante 3

16,1 g ácido metacrílico

- 25 263,9 g metilmetacrilato

Los 2.899,1 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de materia seca de 47,9 % en peso y un valor de pH de 8,2. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada exhibía un promedio de diámetro de partícula de 126 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz.

Prueba técnica de aplicación:

- 30 Fabricación de una composición para recubrimiento:

Se diluyeron las dispersiones acuosas de polimerizado con agua desionizada hasta un contenido de materia seca de 45 % en peso. En cada caso 628 g de estas dispersiones acuosas diluidas de polimerizado fueron procesadas a temperatura ambiente hasta una formulación de color con la composición indicada a continuación, mediante homogenización de los componentes:

- 35 60,0 g agua desionizada

2,0 g tensioactivo de silicona<sup>1)</sup>

0,6 g espesante 1<sup>2)</sup>

1,5 g amoníaco acuoso al 25 % en peso

4,0 g antiespumante 1<sup>3)</sup>

## ES 2 641 752 T3

- 10,0 g agente dispersante 1 <sup>4)</sup>  
1,0 g espesante 2 <sup>5)</sup>  
10,0 g agente auxiliar formador de película 1 <sup>6)</sup>  
10,0 g agente auxiliar formador de película 2 <sup>7)</sup>  
5 232,0 g pigmento de dióxido de titanio <sup>8)</sup>  
35,0 g material de relleno de carbonato de calcio <sup>9)</sup>  
628,0 g dispersión de polímero  
3,0 g antiespumante 4 <sup>10)</sup>  
X g espesante 3 <sup>11) 12)</sup>  
10 Y g agua desionizada 3 <sup>13)</sup>  
1) Byk 348 (agente humectante de la compañía Byk-Chemie GmbH)  
2) polímero de acrilato modificado para ser hidrófobo (Rheovis® HS 1169 de la BASF SE)  
3) Byk 020 (Polisiloxano de la compañía Byk-Chemie GmbH)  
4) sal de sodio de un ácido poliacrílico (Dispex® CX 4320 de la BASF SE)  
15 5) espesante de poliuretano (Rheovis® PU 1270 der BASF SE)  
6) Texanol®  
7) Butildiglicol  
8) Kronos 2190 de la compañía Kronos Inc.  
9) Omyacarb 5-GU (compañía Omya GmbH)  
20 10) Tego Foamex 825 (alquilopolisiloxano de la compañía Evonik Industries AG)  
11) espesante de poliuretano (Rheovis® PU 1331 de la BASF SE)  
12) X = 1,4 g para la dispersión VD3, para todas las otras dispersiones 2,7 g  
13) Y = 1,5 g para la dispersión VD3, para todas las otras dispersiones 0,2 g
- 

Se ejecutaron los siguientes exámenes:

- 25 • Perturbaciones del flujo de la película de polímero: para esto se colocó sobre vidrio la dispersión acuosa de polímero como película con un espesor en húmedo de 100 µm. Se evaluó de manera cualitativa la reflexión de una fuente de luz en la película húmeda con ayuda de notas de escuela  
0 = muy buena, sin perturbaciones, 5 = muy opaca, fuertes perturbaciones.
- 30 • Capacidad de espesamiento: se determinó la cantidad de espesante, que era necesaria para alcanzar la viscosidad deseada (aproximadamente 100 a 115 KU). La determinación de la viscosidad ocurrió por medio de un aparato de medición Brookfield KU-1 a 20 °C.  
• Estabilidad del matiz de color: la determinación de la estabilidad del matiz de color ocurrió por medio de una prueba de frotamiento de la formulación mencionada anteriormente, que en cada caso había sido matizada con una pasta de pigmento roja o una azul.
- 35 a) pasta de pigmento rojo: Avatint RX (rojo) de la compañía Tikkurila -adición de 4 % en peso de pasta de pigmento a la formulación de color  
b) pasta de pigmento azul: Luconil azul 6900 de la compañía BASF SE- adición de 6 % en peso de pasta de pigmento a la formulación de color

Aparato de prueba: aparato de colocación de película Erichsen 300 µm

Agente de prueba: cartón de contraste/lado posterior 28 cm \* 8 cm

5 Ejecución: se coloca el color que va a ser probado con el aparato Erichsen de colocación de película sobre el lado posterior del cartón de contraste con un espesor de capa en húmedo de 300 µm. Después de ello se frota en forma de círculo el elevador con el "dedo" hasta que el color seca de modo apreciable. Después se coloca en la mitad del círculo, como contraste un punto de color reciente no frotado.

10 Evaluación: valoración visual como clasificación 0 = ninguna modificación de color a 6 = fuerte modificación de color. Además, mediante un fotoespectrómetro (espectrómetro Minolta CM-508i) se determinó el valor ΔE como una medida de la respectiva desviación de color. Para ello, se midieron en varias posiciones los mencionados valores L, a y b de la zona frotada y del punto de contraste y a continuación se formaron los respectivos valores medios. A continuación de ello se determinaron las diferencias de los valores promedio de L, a y b (ΔL, Δa y Δb). El valor ΔE es calculado de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

En las siguientes tablas 1 y 2 se compilan los resultados:

15

**Tabla 1: Perturbación del flujo y espesamiento**

Dispersión	Perturbación de flujo	Cantidad de espesante [ppm]	Viscosidad KU
	<b>Nota de escuela</b>		
D1	1	2,7	101
D2	2	2,7	103
D3	1 – 2	2,7	105
D4	1 – 2	2,7	103
VD1	5	2,7	108
VD2	4	2,7	106
VD3	4	1,4	111

**Tabla 2: (estabilidad de matiz de color)**

	Matiz rojo		Matiz azul	
	Cualitativo	ΔE (%)	Cualitativo	ΔE (%)
D1	1	1,10	0 – 1	0,93
D2	1 – 2	1,14	0 – 1	0,59
D3	1	1,03	2	1,16
D4	1 – 2	1,13	0 – 1	0,95
VD1	0 – 1	0,79	0 – 1	0,97
VD2	1	1,00	1	1,06
VD3	3	2,32	3	2,39

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polímero mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales de monómeros con insaturación etilénica, en presencia de por lo menos un agente dispersante y por lo menos un iniciador de polimerización, que comprende las siguientes etapas:
- 5 i) preparación de una dispersión acuosa de polímero S, que está constituida esencialmente por monómeros con una insaturación etilénica, neutros y poco solubles en agua, M0 con una solubilidad en agua inferior a 100 g/l a 20 °C y 1 bar;
- 10 ii) polimerización en emulsión por radicales de una composición de monómeros M1, en presencia de una composición de agente dispersante D1 y la dispersión acuosa de polímero S, en donde la composición de monómeros M1 comprende:
- del 90 al 99,9 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M1, de por lo menos un monómero neutro con una insaturación etilénica MA1 con una solubilidad en agua inferior a 100 g/l a 20 °C y 1 bar; y
  - 15 • del 0,1 al 10 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M1, de por lo menos un monómero neutro o aniónico con una insaturación etilénica MB1 con una solubilidad en agua de por lo menos 200 g/l a 20 °C y 1 bar
- y a continuación
- 20 iii) polimerización por radicales en emulsión de una composición de monómeros M2 en presencia de una composición de agente dispersante D2 en la dispersión acuosa de polímero obtenida en la etapa ii), en donde la composición de monómeros M2 comprende:
- del 90 al 99,9 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M2, de por lo menos un monómero neutro con una insaturación etilénica MA2 con una solubilidad en agua inferior a 100 g/l a 20 °C y 1 bar; y
  - 25 • del 0,1 al 10 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M2, de por lo menos un monómero aniónico o neutro con una insaturación etilénica MB2 con una solubilidad en agua de por lo menos 200 g/l a 20 °C y 1 bar
- en el que la composición de agente dispersante D1 comprende por lo menos un primer agente dispersante aniónico D1a, el cual exhibe por lo menos un grupo sulfato o sulfonato, y dado el caso por lo menos un segundo agente dispersante D1b, el cual exhibe por lo menos un grupo fosfato o fosfonato;
- 30 en el que la composición de agente dispersante D2 comprende por lo menos un agente dispersante D2b, el cual exhibe por lo menos un grupo fosfato o fosfonato,
- en el que la relación en peso de la cantidad usada de agente dispersante D1b en la etapa 1 a la cantidad usada de agente dispersante D2b en la etapa 2, es inferior a 1.
- 35 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación en peso de la cantidad usada de agente dispersante D1b en la etapa 1 a la cantidad usada de agente dispersante D2b en la etapa 2, está en el intervalo de 1 : 1,01 a 1 : 5,00, en particular en el intervalo de 1 : 1,05 a 1 : 4,00.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso (1) de agentes dispersantes de la composición de agente dispersante D1 a los monómeros de la composición de monómero M1 es inferior a la relación en peso (2) de los agentes dispersantes en la composición de agente dispersante D2 a los monómeros en la composición de monómero M2.
- 40 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el cociente de la relación en peso (1) a la relación en peso (2) está en el intervalo de 1 : 1,5 a 1 : 10.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de agente dispersante en la composición de agente dispersante D1 está en el intervalo del 0,5 al 3 % en peso, referida a los monómeros en la composición de monómero M1 y la cantidad de agente dispersante en la composición de agente dispersante D2 está en el intervalo del 3,5 al 10 % en peso, referida a los monómeros en la composición de monómero M2.
- 45 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad en peso de

monómeros de la composición de monómero M1, referida a la masa total de los monómeros M0 y los monómeros de las composiciones de monómeros M1 y M2 está en el intervalo del 60 al 95 % en peso, en particular en el intervalo del 70 al 90 % en peso.

5 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad en peso de monómeros M0, referida a la masa total de los monómeros M0 y los monómeros de las composiciones de monómeros M1 y M2 está en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, en particular en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso.

10 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa i) se prepara la dispersión de polímero S mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales de los monómeros M0 con insaturación etilénica, en presencia de por lo menos un agente dispersante y por lo menos un iniciador de polimerización, y a continuación se ejecutan las etapas ii) y iii) en la dispersión de polímero S así preparada.

15 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad en peso de los monómeros MB1, referida a la cantidad total de los monómeros de la composición de monómero M1, está en el intervalo del 0,1 al 3 % en peso y la cantidad en peso de los monómeros MB2, referida a la cantidad total de los monómeros de la composición de monómero M2, está en el intervalo del 2 al 10 % en peso.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que a la composición de monómero M1 corresponde una temperatura de transición vítrea teórica  $T_g(1)$  según Fox de como máximo 30 °C, en particular en el intervalo de -20 a +20 °C y a la composición de monómero M2 corresponde una temperatura de transición vítrea teórica  $T_g(2)$  según Fox de por lo menos 50 °C y en particular en el intervalo de 70 a 120 °C.

20 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente dispersante, que exhibe por lo menos un grupo fosfato o fosfonato, es elegido de entre las sales, en particular las sales de metales alcalinos, de semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes etoxilados, de semiésteres de ácido fosfórico con alcoholes etoxilados-co-propoxilados y de semiésteres de ácido fosfórico con alquilfenoles etoxilados.

25 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente dispersante, que exhibe por lo menos un grupo sulfato o sulfonato, es elegido de entre las sales, en particular las sales de metales alcalinos, de alquilbencenosulfonatos, de semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes etoxilados, semiésteres de ácido sulfúrico con alquilfenoles etoxilados y de difeniléteres sustituidos con alquilo, sulfonados una o dos veces.

30 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros MA1 y MA2 son elegidos de entre ésteres y diésteres de ácidos mono-  $C_3-C_8$  y dicarboxílicos  $C_4-C_8$  con una insaturación etilénica con alcoholes  $C_1-C_{30}$ , ésteres de vinil- o alilalcohol con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{30}$  saturados e hidrocarburos vinilaromáticos y mezclas de ellos.

35 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros MB1 y MB2 son elegidos de entre ácidos monocarboxílicos  $C_3-C_8$  con una insaturación etilénica, ácidos dicarboxílicos  $C_4-C_8$  con una insaturación etilénica, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $C_3-C_8$  con una insaturación etilénica, hidroxialquil  $C_2-C_4$ -ésteres de ácidos monocarboxílicos  $C_3-C_8$  con una insaturación etilénica, monómeros con una insaturación etilénica que exhiben grupos cetona, monómeros con una insaturación etilénica, que exhiben un grupo fosfato o fosfonato, y monómeros con una insaturación etilénica que exhiben grupos urea y mezclas de ellos.

40 15. Dispersión acuosa de polímeros, obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, cuyas partículas de polímero comprenden por lo menos 3 fases P0, P1 y P2 de polímero, en las que la fase P0 de polímero está constituida por los monómeros M0, la fase P1 de polímero está constituida por los monómeros de la composición de monómero M1 y la fase P2 de polímero está constituida por los monómeros de la composición de monómero M2.

16. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 15, que exhibe por lo menos uno de los siguientes rasgos:

45 -la fase P1 de polímero exhibe una temperatura de transición vítrea  $T_g1$  inferior a 30 °C y la fase P2 de polímero exhibe una temperatura de transición vítrea  $T_g2$  de por lo menos 50 °C, determinadas por medio de calorimetría diferencial dinámica según el procedimiento del punto medio según DIN 53765:1994-03;

- las partículas de polímero exhiben un promedio de diámetro de partícula, determinado por medio de dispersión cuasielástica de luz, en el intervalo de 50 a 200 nm

50 17. Polvo de polímero, obtenible mediante secado de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 o 16.

18. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 o 16 o un polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 17 para la fabricación de adhesivos, masas de sellado, yesos plásticos, colores de cobertura para papel, fieltros de fibra, agentes de cobertura y agentes de recubrimiento para sustratos orgánicos, así como para la modificación de aglutinantes minerales, en particular para la fabricación de agentes de recubrimiento para madera.
- 5