

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 501**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 265/02</b>	(2006.01)
<b>C08F 265/06</b>	(2006.01)
<b>C08F 265/10</b>	(2006.01)
<b>C09D 151/00</b>	(2006.01)
<b>B27K 3/15</b>	(2006.01)
<b>C08F 2/22</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2012 PCT/EP2012/055068**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12130712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2012 E 12709650 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2691428**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas multietapa de polimerizado y su uso como aglutinantes para el revestimiento de sustratos**

30 Prioridad:  
**30.03.2011 EP 11160443**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.07.2019**

73 Titular/es:  
**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:  
**BALK, ROELOF;  
TUCHBREITER, ARNO y  
LOHMEIJER, BAS**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 720 501 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 dispersiones acuosas multietapa de polimerizado y su uso como aglutinantes para el revestimiento de sustratos

5 Es objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas multietapa de polimerizado, que forman película a bajas temperaturas, presentan una buena resistencia al apelmazamiento en una formulación, incluso a mayores temperaturas, muestran una baja tendencia a la espuma, así como poseen una buena adherencia en húmedo y estabilidad en almacenamiento, así como el uso de las dispersiones acuosas de polimerizado así obtenidas como aglutinantes para el revestimiento de sustratos.

10 Las dispersiones acuosas de polimerizado se conocen en general. En este caso, se trata de sistemas fluidos que contienen como fase dispersa en medio de dispersión acuoso madejas de polimerizado compuestas por cadenas poliméricas entrelazadas, la llamada matriz polimérica o partículas de polimerizado, que se hallan en distribución dispersa. El diámetro medio de las partículas de polimerizado está comprendido a menudo en el intervalo de 10 a 1000 nm, en especial en el intervalo de 30 a 300 nm. Las dispersiones acuosas de polimerizado se usan en un sinnúmero de aplicaciones técnicas como aglutinantes.

15 Si se usan como aglutinantes para revestimientos de sustratos, uno de los requerimientos más importantes para tales revestimientos consiste en que poseen una alta dureza y, con ello, una buena resistencia a las rayaduras y el apelmazamiento. Por razones ecológicas, se desea una formación de película del aglutinante en el intervalo de < 0 a 40 °C, de modo que no se necesiten o sólo se necesiten pequeñas cantidades de un adyuvante de formación de película. Otro requerimiento es una elevada finura. Esto permite la preparación de esmaltes acuosos transparentes y una buena penetración del esmalte en el sustrato, en especial cuando el sustrato por revestir es madera.

20 Del documento EP-B 0 710 680 se conoce que, por polimerización en emulsión multietapa, se pueden preparar dispersiones de polimerizado que presentan una temperatura de formación de película baja (MFT) y forman películas con una elevada resistencia al apelmazamiento. Tales dispersiones de polimerizado tienen un diámetro medio de partículas de polimerizado de < 100 nm. Sin embargo, la finura no es suficiente en la mayoría de los casos para formular esmaltes transparentes para revestimientos de madera deseados en estado húmedo. Los esmaltes para madera forman en estado seco revestimientos de madera transparentes o semitransparentes. Contienen pigmentos transparentes (por ejemplo, óxido de hierro transparente, ultrafino) en una cantidad tan baja que aún se puede reconocer la estructura de la madera.

25 Si se ha de regular en forma dirigida el tamaño de partícula de las partículas de polimerizado a preparar por medio de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, por lo general, se usa una llamada siembra de polímero, que se preparó antes con otros monómeros por separado (siembra de polímeros extraños) o que se generó in situ por polimerización parcial de los monómeros por polimerizar. En especial en la preparación de dispersiones de polimerizado finas, se usa preferiblemente esta siembra de polímero in situ.

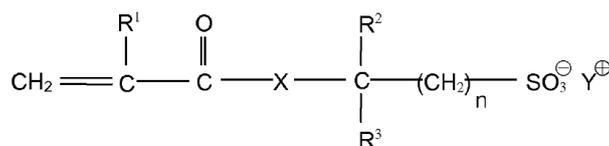
30 La preparación de una dispersión acuosa de polimerizado usando una siembra de polímero in situ, es habitual para el experto en la técnica (ver, por ejemplo, los documentos DE-A 196 09 509, EP-A 690882, EP-A710 680, EP-A 1 125 949, EP-A 1 294 816, EP-A 1 614 732, WO-A 03/29300) y se lleva a cabo, por lo general, disponiendo antes de la polimerización en emulsión propiamente dicha una pequeña cantidad parcial de un monómero usado para la polimerización en emulsión o de la mezcla monomérica usada para la polimerización en emulsión en medio acuoso de polimerización y se polimeriza por radicales en presencia de una mayor cantidad de emulsionante. En caso de que Falls se requieran en especial dispersiones de polimerizado en partículas finas, se necesita una cantidad de emulsionante particularmente grande. Las dispersiones de polimerizado por ello muy ricas en emulsionante tienden a una fuerte formación de espuma.

35 El documento AT402504 revela un procedimiento para la preparación de dispersiones de copolímero acuosas autorreticulantes, cuya composición monomérica presenta como componentes esenciales monómeros de (met)acrilato que contienen acetoacetilo y ácidos carboxílicos alfa,beta-etilénicamente insaturados que contiene grupos acetoacetilo y carboxilo. Los copolímeros de acrilato, que se obtienen por medio de una polimerización en emulsión por radicales especial en dos etapas, se neutralizan con poliaminas que actúan por último como componente reticulante. Con tales aglutinantes, se pueden formular agentes de revestimiento de un componente establece en almacenamiento, que se reticulan a temperatura ambiente o a mayor temperatura.

40 El documento WO 2011/009838 revela dispersiones acuosas de polimerizado que se pueden obtener primero por preparación de una siembra in situ, que contiene monómeros hidrófilos e hidrófobos, disponiendo primero en un medio acuoso de polimerización únicamente

0,1 al 10 % en peso de la cantidad total del por lo menos un monómero A y/o B, así como

0,1 al 10 % en peso de un monómero hidrófilo con la fórmula general



en la que las variables tienen el siguiente significado:

$n = 0$  a  $2$

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 =$  de modo independiente entre sí, hidrógeno o un grupo metilo

5  $\text{X} =$  oxígeno o el grupo imino (NH) e

$\text{Y} =$  hidrógeno, metal alcalino o amonio

(composición monomérica I) y polimerizando en presencia de al menos un emulsionante y un iniciador radicalico (etapa de polimerización 1), tras lo cual se polimeriza un copolimerizado con una composición monomérica II (etapa de polimerización 2) y en una tercera etapa de polimerización, polimerizado un copolimerizado con una composición monomérica III.

10

El documento US 5.962.571 revela un procedimiento para la preparación de una composición polimérica reticulable acuosa orgánica sin disolvente que comprende: a) preparación de una solución acuosa de un oligómero con funcionalidad ácida con una Tg de 10 a 125 °C y con grupos de agentes reticulantes funcionales; b) realización de una polimerización en emulsión acuosa para la preparación de una emulsión acuosa de un polímero hidrófobo olefínico en presencia de la solución acuosa de oligómero, en donde el polímero hidrófobo presenta una Tg de al menos 25 °C por debajo del oligómero y opcionalmente de los grupos funcionales reticulantes y c) combinado con un agente reticulante, puede reaccionar con los grupos reticulantes del oligómero y del polímero.

15

El documento EP 1 167 477 revela una composición de resina para pinturas acuosas que contiene un aglutinante, que se obtiene por polimerización en emulsión multietapa con una fase externa blanda y un núcleo duro.

20

Ninguno de los últimos dos documentos mencionados revela una polimerización inversa de núcleo-cubierta, con la que se obtienen partículas poliméricas con una cubierta dura y un núcleo blando y en donde la cubierta contiene forzosamente un componente reticulante.

25

Una forma refinada de emulsionar durante la preparación y la elaboración, a la vez que se mantiene la estabilidad, es la preparación de polimerizados de núcleo-cubierta "invertidos". Estos ya se describen en el documento EP 338486 y en las citas bibliográficas allí citadas. En este caso, primero se polimeriza una composición monomérica rica en carboxilo por medio de un proceso "convencional" de polimerización en emulsión, a menudo en presencia de una escasa cantidad de emulsionante y un regulador de la longitud de cadena, que actúa después de una "etapa de hinchamiento" con lejía (documento US 5.081.166) o neutralización completa de los grupos carboxilo y disolución de las partículas poliméricas (documento EP 758347) como estabilizante para las siguientes etapas de polimerización (véase también los documentos EP 989163, EP 1978044, US 2008/0058473-A1). Por lo general, para tales polimerizados en la primera composición monomérica se usan cantidades bastante altas de monómeros que llevan grupos carboxilo o monómeros con funcionalidad carboxilo latente. En el documento WO 05/121595, se usan, por ejemplo, monómeros carboxifuncionales latentes al 10-70 % en peso en la primera etapa polimérica, respecto del 100 % en peso de la primera etapa. Cuando se usan estos polimerizados como aglutinantes en formulaciones acuosas, que se regulan a menudo con espesantes, en especial con espesantes de acrilato a un pH > 8, para generar el comportamiento de flujo deseado de las formulaciones, una funcionalidad carboxi elevada de este tipo lleva a una inestabilidad de tales formulaciones durante su almacenamiento, que se manifiesta en un aumento descontrolado de la viscosidad o formación de sedimentos.

30

35

40

El objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas estables con poco emulsionante para masas de revestimiento, que ya a menores temperaturas muestran una muy buena formación de película, pero, a pesar de ello, generar películas con alta dureza y excelente resistencia al apelmazamiento y que se caracterizan, además, por una buena adherencia en húmedo y estabilidad en almacenamiento.

45

El objetivo se consiguió por medio de un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas, que se puede obtener mediante al menos una polimerización en emulsión en dos etapas,

- en donde primero se prepara en una primera etapa en medio acuoso por polimerización en emulsión por radicales un primer polimerizado disperso en agua con una temperatura de transición vítrea superior a 50 °C y un peso molecular medio en peso de entre 5 y 100 kDa a partir de una primera composición, que contiene monómeros hidrófilos e hidrófobos, que contiene

50

(A1) al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico,

## ES 2 720 501 T3

- (B1) opcionalmente al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
- (C1) opcionalmente al menos un compuesto polimerizable por radicales seleccionado del grupo formado por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y ésteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C,
- 5 (D1) al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado o un monómero de vinilo con grupos iónicos latentes,
- (E1) opcionalmente al menos un reticulante,
- (F1) al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por 2-ureido(met)acrilato, tales como éster 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilico de ácido (met)acrílico, 2-ureido(met)acrilato, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(aceto-acetoxi)etilo, diacetona acrilamida (DAAM) y diacetona metacrilamida,
- 10 (G1) opcionalmente al menos un compuesto con un (met)acrilato y un grupo epoxi y
- (H1) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,
- 15 en presencia de al menos un iniciador, el 0,1 al 3,5 % en peso de un emulsionante respecto de la cantidad total de los monómeros polimerizables por radicales dosificados en todas las etapas en una polimerización por radicales, así como al menos de un regulador de la longitud de cadena,
- neutralización hasta un valor de pH de al menos 4,5, con preferencia, mayor que 5,5, de las partículas así formadas con una base (agente de neutralización)
- 20 - seguido por una polimerización por radicales de monómeros hidrófobos e hidrófilos en una etapa ulterior en presencia del copolímero preparado en la primera etapa de
- (A2) al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico,
- (B2) opcionalmente al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
- (C2) opcionalmente al menos un compuesto polimerizable por radicales seleccionado del grupo formado por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y ésteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C,
- 25 (D2) opcionalmente al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado o un monómero de vinilo con grupos iónicos latentes,
- (E2) opcionalmente al menos un reticulante y
- (F2) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por 2-ureido(met)acrilato, tales como éster 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilico de ácido (met)acrílico, 2-ureido(met)acrilato, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetona acrilamida (DAAM) y diacetona metacrilamida,
- 30 (G2) opcionalmente al menos un compuesto con un (met)acrilato y un grupo epoxi y
- (H2) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, con la condición de que el polímero de la segunda etapa sea más hidrófobo que el de la primera etapa y la temperatura de transición vítrea de la segunda etapa sea inferior en al menos 50 °C que la de la primera etapa.
- La expresión "hidrófobo" significa que el polímero de la segunda etapa debe tener parámetros de solubilidad significativamente menores, como se define en Van Krevelen en "Properties of Polymers" (Elsevier Scientific Publishing Company, Ámsterdam, 1990).
- 40 Esta etapa ulterior se puede llevar a cabo tanto continuamente en forma de una única composición monomérica, como también en etapas con distintas composiciones.
- Opcionalmente, se puede añadir al menos otro reticulante adicional.
- 45 La cantidad de al menos un emulsionante es del 0,1 al 3,5 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros polimerizables por radicales dosificados en todas las etapas en una polimerización por radicales.
- Los monómeros de vinilo usados comprenden monómeros con grupos funcionales tales como grupos reticulantes y grupos hidrófilos dispersables en agua. Algunos grupos funcionales pueden tener más de una función. El ácido

(met)acrílico se usa, por ejemplo, normalmente como monómero dispersable en agua, pero aquí también puede actuar como monómero reticulante y, por ejemplo, puede reaccionar con compuesto de epóxido o carbodiimidas.

Otro objetivo de la invención es una masa de revestimiento que contiene la dispersión polimérica según la invención.

En la polimerización, se pueden usar los siguientes monómeros según la invención:

5 éster de alquilo de ácido (met)acrílico (A1) y (A2).

Comprenden preferiblemente aquellos ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico, cuyo radical alquilo lineal o ramificado presenta 1 a 20 átomos de carbono, con preferencia especial, 1 a 10, con preferencia muy especial, 1 a 8 y en especial 1 a 4 átomos de carbono.

10 Se han de mencionar como ejemplos de ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico el éster metílico de ácido (met)acrílico, éster etílico de ácido (met)acrílico, éster n-propílico de ácido (met)acrílico, éster n-butílico de ácido (met)acrílico, éster iso-butílico de ácido (met)acrílico, éster sec-butílico de ácido (met)acrílico, éster tert-butílico de ácido (met)acrílico, éster n-pentílico de ácido (met)acrílico, éster iso-pentílico de ácido (met)acrílico, éster 2-metil-butílico de ácido (met)acrílico, éster amílico de ácido (met)acrílico, éster n-hexílico de ácido (met)acrílico, éster 2-etilbutílico de ácido (met)acrílico, éster pentílico de ácido (met)acrílico, éster n-heptílico de ácido (met)acrílico, éster n-octílico de ácido (met)acrílico, éster 2-etilhexílico de ácido (met)acrílico, éster 2-propilheptílico de ácido (met)acrílico, éster n-decílico de ácido (met)acrílico, éster undecílico de ácido (met)acrílico y éster n-dodecílico de ácido (met)acrílico.

Se prefieren el metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 3-propilheptilo.

20 En especial, también son apropiadas mezclas de los ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico.

Compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C (B1) y (B2)

En este caso, se trata de sistemas aromáticos opcionalmente sustituidos con un grupo vinilo que se halla conjugado con el sistema de anillos aromáticos.

25 Tales compuestos vinilaromáticos sustituidos presentan uno o varios, preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta 1 a 10 átomos de carbono, con preferencia, 1 a 6 y, con preferencia especial, 1 a 4 átomos de carbono, que se puede hallar en el compuesto aromático o en el grupo vinilo. Si el sustituyente se halla en el compuesto aromático, entonces el sustituyente se puede encontrar preferiblemente en posición orto o para, con preferencia especial, en posición para respecto del grupo vinilo.

30 Como compuestos vinilaromáticos, se tienen en cuenta viniltolueno, vinilnaftalina,  $\alpha$ - y p-metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno y  $\alpha$ -metilestireno.

Compuestos polimerizables por radicales (C1) y (C2)

35 Los compuestos (C1) y (C2) se seleccionan del grupo formado por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y ésteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, se seleccionan preferiblemente del grupo formado por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C y ésteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C y, con preferencia especial, se trata de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C.

Nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C

40 Ejemplos de nitrilos etilénicamente insaturados son dinitrito de ácido fumárico, acrilnitrilo y metacrilnitrilo, preferiblemente acrilnitrilo y metacrilnitrilo y, con preferencia especial, acrilnitrilo.

Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C

Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático, butirato de vinilo y acetato de vinilo, con preferencia, acetato de vinilo.

45 Halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C

Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C

Como éteres vinílicos se han de mencionar, por ejemplo, éster metilvinílico, éter etilvinílico, éter n-propilvinílico, éter

## ES 2 720 501 T3

iso-propilvinílico, éter n-butilvinílico, éter sec-butilvinílico, éter iso-butilvinílico, éter tert-butilvinílico y éter n-octilvinílico. Se prefieren éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

Ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados (D1) y (D2)

5 En este caso, se trata de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados que presentan 3 a 10, con preferencia, 3 a 6, con preferencia especial, 3 a 4 átomos de carbono.

Opcionalmente, los grupos iónicos también pueden ser latentes como, por ejemplo, en el anhídrido de ácido maleico, donde la funcionalidad ácida está presente en forma de un grupo anhídrido.

Se prefieren ácido (met)acrílico, ácido crotonico o ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, con preferencia especial, ácido metacrílico y ácido acrílico.

10 El (met)ácido acrílico representa en esta descripción ácido metacrílico y ácido acrílico.

Reticulantes (E1) y (E2)

Los reticulantes son aquellos que presentan al menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales, con preferencia, 2 a 6, con preferencia especial, 2 a 4, con preferencia muy especial, 2 a 3 y en precisión especial, 2.

15 Como ejemplos se han de mencionar los di- y poli(met)acrilatos diacrilato de 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 1,2- y 1,3-propilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloetano, tri- y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Además, se han de mencionar divinilbenceno y (met)acrilato de alilo.

20 Los compuestos (F1) y (F2) se seleccionan del grupo formado por éster 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilico de ácido (met)acrílico, 2-ureido(met)acrilato, N-[2-(2-oxo-oxazolidin-3-il)-etil]-metacrilato, acetoacetoxiacrilato de etilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetona acrilamida (DAAM) y diacetona metacrilamida.

Se prefieren éster 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilico de ácido (met)acrílico, metacrilato de (acetoacetoxi)etilo y diacetona acrilamida, se prefiere en especial la diacetona acrilamida.

25 Cuando se usan los compuestos (F1) y (F2), se emplean preferiblemente en la primera etapa y no en la segunda etapa, es decir, cuando la cantidad de ((F1) + (F2))  $\neq$  0, así, se prefiere la cantidad de (F1)  $\neq$  0 y (F2) = 0.

(G1) y (G2)

30 En el caso de estos compuestos, se trata de al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epoxi. Se han de mencionar en especial el acrilato de glicidilo y el metacrilato de glicidilo, preferiblemente el metacrilato de glicidilo.

(H1) y (H2)

En el caso de estos compuestos, se trata de al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado.

35 Se prefieren en especial la amida de ácido (met)acrílico, amida de ácido crotonico o amidas de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, diamida de ácido itacónico, diamida de ácido maleico o diamida de ácido fumárico, con preferencia especial, amida de ácido metacrílico y amida de ácido acrílico.

Cuando se usan los compuestos (H1) y (H2), se usan preferentemente en la primera etapa y no en la segunda etapa, es decir, cuando la cantidad de ((H1) + (H2))  $\neq$  0, así, preferentemente la cantidad de (H1)  $\neq$  0 y (H2) = 0.

40 Además, se pueden usar en cantidades subordinadas, por ejemplo, en menos del 5 % en peso, con preferencia, menos del 3 % en peso, con preferencia especial, menos del 1 % en peso, otros monómeros que los arriba enumerados.

45 Los ejemplos de estos otros monómeros son monómeros con contenido de fósforo, por ejemplo, ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. También son apropiados los mono- y diésteres de ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo, en especial los monoésteres. También son apropiados los diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico que está monoesterificados con un (met)acrilato de hidroxialquilo y adicionalmente monoesterificados con un alcohol diferente de ellos, por ejemplo, un alcohol. Los (met)acrilatos de hidroxialquilo apropiados para estos ésteres son los mencionados a continuación como monómeros separados, en especial (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, etc. Los correspondientes monómeros de ésteres de dihidrógeno-fosfato comprenden (met)acrilatos de fosfoalquilo tales como (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 2-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, (met)acrilato de fosfobutilo y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxipropilo. También son apropiados los ésteres del ácido fosfónico y ácido

50

fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo alcoxilados, por ejemplo, los condensados de óxido de etileno de (met)acrilatos, tales como  $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$  y  $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$ , en donde n representa 1 a 50. Además, son apropiados crotonatos de fosfoalquilo, maleatos de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo y fosfatos de alilo. Otros monómeros con contenido de grupos fósforo apropiados se describen en los documentos WO 99/25780 y US 4.733.005, a los cuales se hace referencia aquí.

También son apropiados ácido vinilsulfónico, ácido aliilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirensulfónicos y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico. Los ácidos estirensulfónicos apropiados y sus derivados son ácido estiren-4-sulfónico y ácido estiren-3-sulfónico y sus sales de metales alcalinotérreos o sales de metales alcalinos, por ejemplo, estiren-3-sulfonato de sodio y estiren-4-sulfonato de sodio, poli(éter alilglicidílico) y sus mezclas, en forma de distintos productos de la denominación Bisomer® de Laporte Performance Chemicals, Reino Unido. Entre ellos, se cuenta, por ejemplo, Bisomer® MPEG 350 MA, un monometacrilato de metoxipolietilenglicol. Los grupos funcionales de los monómeros contribuyen con la mediación de la reticulabilidad latente de la composición. En este caso, la reticulación tiene lugar ya sea por reacción entre sí o por adición de otro agente reticulante. Con preferencia, la reticulación tiene lugar recién después de la formación real de la película.

En este caso, es importante usar no demasiado agente reticulante adicional, ya que esto puede llevar a residuos de agentes reticulantes residuales. Por otro lado, demasiado poco agente reticulante puede llevar a un revestimiento soluble.

Los grupos reticulantes funcionales son, por ejemplo, grupos ceto-, aldehído- y/o acetoacetoxicarbonilo y los agentes reticulantes formulados añadidos luego pueden comprender una poliamina o polihidrazida como dihidrazida de ácido adipico (ADDFI), dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico, dihidrazida de ácido tereftálico, isoformidamina y 4,7-dioxadecan-1,10-diamina o un agente reticulante que lleva semicarbazida o grupos con funcionalidad hidrazina. Alternativamente, el polímero podría llevar grupos con funcionalidad hidrazida y el agente reticulante formulado a continuación podría contener grupos con funcionalidad ceto.

Los grupos funcionales también pueden ser funciones carboxilo y el agente reticulante formulado a continuación podría contener grupos funcionales aziridina, epóxido o carbodiimida o los grupos funcionales pueden ser grupos con funcionalidad silano y el agente reticulante formulado a continuación puede asimismo contener grupos con funcionalidad silano. Los grupos funcionales también pueden ser grupos ureído y el agente reticulante añadido luego puede ser un polialdehído, por ejemplo, un  $\alpha,\omega$ -dialdehído que presenta 1 a 10 átomos de C tales como glioxal, glutardialdehído o malondialdehído o bien sus acetales y hemiacetales. Ver el documento EP 0789724.

De hecho, también son posibles combinaciones de los distintos grupos funcionales y mecanismos de reticulación.

Los grupos que contienen monómeros de vinilo son, por ejemplo, alilo, glicidil- o acetoacetoxiéster, acetoacetoxiamidas, monómeros de vinilo con funcionalidad ceto- y aldehído, amidas con contenido de ceto como diacetona acrilamida o monómeros de silan(met)acrilo.

Los monómeros de vinilo que llevan grupos reticulantes preferidos son metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), diacetona acrilamida (DAAM) y monómeros de silan(met)acrilo; el más preferido es DAAM.

Los mecanismos de reticulación preferidos comprenden la reticulación de grupos con funcionalidad silano y la reticulación de grupos con funcionalidad ceto con grupos con funcionalidad hidrazida.

La más preferida es la combinación de reticulación de DAAM y ADDH.

El polimerizado de la primera etapa no es soluble en agua a valores de pH bajos, por ejemplo, de 2 a 3 y con grupos ácidos no neutralizados, pero se dispersa en agua. Cuando durante o antes y durante la polimerización de la segunda etapa se añade base, se eleva sucesivamente la hidrofilia con mayor grado de neutralización de los grupos ácidos y la solubilidad en agua del polimerizado de la primera etapa. Con mayor hidrofilia y solubilidad en agua, el polimerizado de la primera etapa puede actuar cada vez más como coloide protector para el polímero de la segunda etapa y estabilizar hacia el final de la polimerización la dispersión polimérica con alto contenido de sólido polimérico. Los coloides protectores son compuestos poliméricos que se unen con grandes cantidades de agua durante la solvatación y están en condiciones de estabilizar dispersiones de polímeros insolubles en agua.

Los polimerizados de la primera etapa que se vuelven eficaces en la neutralización como coloides protectores se usan preferiblemente en una cantidad del 5 al 95, con mayor preferencia, del 7 al 80 y con preferencia especial, del 10 al 50 % en peso respecto del 100 % en peso de los monómeros por polimerizar.

En una realización preferida, se trata en el caso del polimerizado de la primera etapa de un copolímero que

(i) se usa en una cantidad del 7 al 80 % en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros por polimerizar en total en la primera y la segunda etapa,

(ii) se forma en al menos, por ejemplo, el 50 o el 60 % en peso y hasta el 99 % en peso de monómeros principales, que se seleccionan del grupo de los monómeros A1 y B1 y

(iii) 0,1 al 10 % en peso al menos de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado o monómero de vinilo con grupos iónicos latentes (monómeros D1),

5 (iv) 0,1 al 10 % en peso al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por éster 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etilico de ácido (met)acrílico, 2-ureido(met)acrilato, acetoacetoxiacrilato de etilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetona acrilamida (DAAM) y diacetona metacrilamida (monómeros F1),

10 (v) 0 al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado del grupo de una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (monómeros H1),

(vi) 0 al 10 % en peso al menos un compuesto seleccionado de los monómeros C1, E1 y G1

en donde las indicaciones de cantidad (ii) a (vi) son en cada caso respecto del 100 % en peso de los monómeros por polimerizar en la primera etapa.

15 En una realización preferida de la invención, se usa en la polimerización de la primera etapa al menos un regulador del peso molecular. Con ellos se puede reducir a través de una reacción de rotura de cadena la masa molar del polimerizado en emulsión. Los reguladores se ligan en este caso con el polímero, en general, con el final de la cadena. La cantidad de los reguladores es, en especial, de 0,05 a 4 partes en peso, con preferencia especial, 0,05 a 2 partes en peso respecto de 100 partes en peso de los monómeros por polimerizar en total en la primera y la segunda etapa. Los reguladores apropiados son, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol como tert-butilmercaptano, éster alquílico de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropiltrimetoxisilano, n- o tert-dodecilmercaptano. En el caso de los reguladores se trata, en general, de compuestos de bajo peso molecular, con un peso molar inferior a 2000, en especial inferior a 1000 g/mol.

20 La neutralización realizada a continuación de la primera etapa se lleva a cabo con una base. La base lleva a una neutralización parcial o completa de los grupos iónicos o iónicos latentes del polímero de la primera etapa; puede llevar a un hinchamiento de las partículas poliméricas, pero también se puede convertir por completo en solución. Con preferencia, se lleva a cabo sólo una neutralización parcial, por ejemplo, hasta el 80% de los grupos iónicos o iónicos latentes existentes.. Como bases se pueden usar, por ejemplo, compuestos alcalinos o alcalinotérreos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato de sodio; amoniaco; aminas primarias, secundarias y terciarias tales como etilamina, propilamina, monoisopropilamina, monobutilamina, hexilamina, etanolamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, tributilamina, trietanolamina, dimetoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-etoxipropilamina, dimetiletanolamina, diisopropanolamina, morfolina, etilendiamina, 2-dietilaminetilamina, 2,3-diaminopropano, 1,2-propilendiamina, dimetilaminopropilamina, neopentandiamina, hexametilendiamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, polietilenimina o polivinilamina.

25 Los grupos ácidos del polimerizado de la primera etapa se pueden neutralizar parcial o totalmente con bases apropiadas. Con preferencia, se usa hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o amoniaco como agente de neutralización.

30 En una realización de la invención, la polimerización de la primera etapa se produce por medio del procedimiento de la siembra in situ. Para ello, se dispone una parte de un monómero o de la mezcla monomérica de la primera etapa, por ejemplo, < 35 % en peso, preferiblemente < 20 % en peso respecto del peso total de los monómeros de la primera etapa, junto con emulsionante, por ejemplo, < 10 % en peso, preferiblemente < 3 % en peso, respecto del peso total de los monómeros de la primera etapa y se polimeriza con ayuda de un iniciador, tras lo cual se añade luego la cantidad restante de la primera etapa.

35 En el caso de los monómeros usados para la polimerización de la segunda etapa se trata preferiblemente de al menos 60 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso, por ejemplo, del 80 al 100 % en peso, con preferencia especial, de al menos el 90 % en peso o del 100 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros de la segunda etapa, de los monómeros principales A2 y/o B2.

Se prefieren muy especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, estireno, así como mezclas de estos monómeros.

40 La adición de los monómeros de la segunda etapa se puede llevar a cabo en el sentido de un procedimiento de gradiente. Por procedimiento de gradiente en el sentido de la presente invención se entiende una polimerización en emulsión, en la que se añaden uno o varios monómeros con una velocidad no constante. Por razones de la manipulabilidad simple de los aparatos, en los experimentos aquí descritos se variaron las velocidades de modo no continuo (= "gradiente real"), sino gradual (= gradiente interpolado) (en el sentido matemático, a aplicación de la velocidad de dosificación contra el tiempo representa una función no permanente). Las modificaciones continuas de la velocidad se pueden realizar, en principio, también sin mucho esfuerzo adicional.

En una realización, el monómero usado en la primera etapa con al menos un grupo ácido D1, ácido metacrílico; el monómero F1 usado diacetona acrilamida y los demás monómeros A1 y/o B1 usados en la primera etapa se seleccionan de acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, estireno y su mezcla; y al menos el 80 % en peso de los monómeros A2 y/o B2 usados en la segunda etapa, se seleccionan del grupo formado por acrilatos de alquilo C1 a C10, metacrilatos de alquilo C1 a C10, estireno y su mezcla. Luego se añade como agente reticulante adicional la dihidrazida de ácido adípico.

El peso molecular medio en peso de los monómeros de la polimerización de la primera etapa está comprendido entre 5 y 100 kDa, preferiblemente entre 10 y 50 kDa. Los monómeros de la polimerización de la primera etapa se seleccionan de modo tal que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la primera etapa sea mayor que 50 °C, en especial esté en el intervalo de 50 °C a 150 °C o en el intervalo de 70 °C a 125 °C.

Por variación dirigida del tipo y la cantidad de los monómeros, es posible según la invención para el experto en la técnica preparar composiciones poliméricas acuosas cuyos polímeros presenten una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. Una orientación es posible por medio de la ecuación de Fox. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, p. 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, p. 18, 4.<sup>a</sup> ed, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), rige para un cálculo de la temperatura de transición vítrea de polimerizados mixtos en buena aproximación:

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

en donde  $x^1$ ,  $x^2$   $x^n$  significan las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ... n y  $T_g^1$ ,  $T_g^2$   $T_g^n$  son las temperaturas de transición vítrea de cada uno de los polimerizados formados sólo por uno de los monómeros 1, 2, ... n en grados Kelvin. Los valores  $T_g$  para los homopolimerizados de la mayoría de los monómeros son conocidos y, por ejemplo, se enumeran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 5, Vol. A21, p. 169, VCH Weinheim, 1992; conforman otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de los homopolimerizados, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975 y 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989. Para el acrilato de etilo se usa un valor de -13 °C.

Los monómeros de la polimerización de la segunda etapa se seleccionan de modo tal que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa es al menos 50 °C menor que la de la primera etapa, preferiblemente está en el intervalo en menos de 10 °C, en especial en el intervalo de 0 °C a -80 °C.

La relación en peso de la cantidad de los monómeros usados en la primera etapa respecto de la cantidad de los monómeros usados en la segunda etapa es preferiblemente de 5:95 a 95:5 o de 7:93 a 80:20, con preferencia especial, de 10:90 a 50:50.

La preparación de la dispersión polimérica según la invención se realiza por polimerización en emulsión. En la polimerización en emulsión, se polimerizan compuestos etilénicamente insaturados (monómeros) en agua, en donde usualmente se emplean emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o bien estabilizantes como compuestos tensioactivos para la estabilización de las gotas de monómero y las partículas poliméricas formadas más tarde a partir de los monómeros. Pero según la invención, tanto la polimerización de la primera etapa como también la polimerización de la segunda etapa se llevan a cabo con poco emulsionante o sin o prácticamente sin emulsionante. Con preferencia, se usa en total menos del 2,5 o menos del 2,0 % en peso de emulsionante, en especial menos del 1,5 % en peso, respecto del contenido de sólido de la dispersión polimérica. Para la estabilización de la dispersión polimérica obtenida en la polimerización de la segunda etapa se usa el polimerizado de la primera etapa, que se convierte in situ por adición de agente de neutralización de un polímero insoluble no activo como coloide protector en un polímero soluble en agua o hinchado en agua que actúa como coloide protector.

La preparación de la dispersión polimérica se lleva a cabo usualmente en presencia de por lo menos un compuesto tensioactivo. Una descripción exhaustiva de coloides protectores apropiados se halla en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, p. 411 a 420. Los emulsionantes apropiados también se hallan en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, p. 192 a 208.

Como emulsionantes son apropiados los emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos como también no iónicos. Con preferencia, se usan como sustancias tensioactivas emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos están usualmente por debajo de aquel de los coloides protectores. En especial dio buen resultado usar exclusivamente emulsionantes aniónicos o una combinación de por lo menos un emulsionante aniónico y por lo menos un emulsionante no iónico.

Los emulsionantes no iónicos de utilidad son emulsionantes aralífáticos o alifáticos no iónicos, por ejemplo, mono-, di- y trialquifenoles etoxilado (calidad OE: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (calidad OE: 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. Ellos pueden distribuir estadísticamente las unidades de óxido de alquilenos o contenerlas polimerizadas en forma de bloques. Son bien apropiados, por ejemplo, los copolímeros de bloque de OE/OP. Se

prefieren etoxilatos de alcoholes de cadena larga (radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, grado medio de etoxilación 5 a 100) y entre ellos, con preferencia especial, se usan aquellos con un radical alquilo lineal C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> y un grado medio de etoxilación de 10 a 50, así como monoalquilfenoles etoxilados.

5 Los emulsionantes aniónicos apropiados son, por ejemplo, sales alcalinas y de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (calidad OE: 2 a 50, radical alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y alquilfenoles etoxilados (calidad OE: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>). Otros emulsionantes apropiados se hallan en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, p. 192-208. Como emulsionantes aniónicos son apropiados asimismo éteres de ácido bis(fenilsulfónico) o bien sus sales alcalinas o de amonio, que llevan en uno o los dos anillos aromáticos un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>. Estos compuestos se conocen en general, por ejemplo, del documento US-A-4.269.749 y son asequibles en comercios, por ejemplo, como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

10 Los emulsionantes catiónicos apropiados son preferiblemente halogenuros de amonio cuaternario, por ejemplo, cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de benciltrietilamonio o compuestos cuaternarios de piridinas, morfolinas o imidazoles de alquilo NC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, por ejemplo, cloruro de N-laurilpiridinio.

15 A las dispersiones poliméricas se pueden añadir, además, excipientes y aditivos usuales. Entre ellos, se cuentan, por ejemplo, sustancias que regulan el valor del pH, agentes de reducción y blanqueo como, por ejemplo, las sales de metal alcalino del ácido hidroximetansulfínico (por ejemplo, Rongalit® C de BASF Aktiengesellschaft), formadores de complejos, desodorantes, aromatizantes y modificadores de la viscosidad tales como alcoholes, por ejemplo, glicerina, metanol, etanol, tert-butanol, glicol, etc. Estos excipientes y aditivos se pueden añadir a las dispersiones poliméricas en la preparación, una de las alimentaciones o después de completar la polimerización.

20 Con preferencia, la neutralización de grupos ácidos del primer polimerizado se lleva a cabo por alimentación al menos parcial de un agente de neutralización antes y/o durante de la polimerización de la segunda etapa. El agente de neutralización se puede añadir en este caso en una alimentación conjunta con los monómeros por polimerizar o en una alimentación separada. Después de la alimentación de todos los monómeros de la segunda etapa, está contenida en el recipiente de polimerización preferiblemente la cantidad de agente de neutralización necesaria para la neutralización de al menos el 10%, preferiblemente del 25 al 100% o del 50 al 95% de equivalentes de ácido.

25 La polimerización en emulsión de la primera y la segunda etapa se puede comenzar con iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua son, por ejemplo, sales de amonio y de metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de tert-butilo. Como iniciadores son apropiados también los llamados sistemas de iniciadores de reducción-oxidación (rédox). Los sistemas de iniciadores rédox están compuestos por al menos un agente de reducción mayormente inorgánico y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación, se trata, por ejemplo, de los iniciadores ya mencionados con anterioridad para la polimerización en emulsión. En el caso del componente de reducción, se trata, por ejemplo, de sales de metales alcalinos del ácido sulfuroso como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrógeno-sulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas como bisulfito de acetona o agentes de reducción como ácido hidroximetansulfínico y sus sales o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciadores rédox se pueden usar empleando conjuntamente compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios niveles de valencia. Los sistemas de iniciadores rédox usuales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de tert-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de tert-butilo/ácido Na-hidroximetansulfínico. Los distintos componentes, por ejemplo, el componente de reducción, también pueden ser mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal sódica de ácido hidroximetansulfínico y disulfito de sodio.

30 Los iniciadores mencionados se usan mayormente en forma de soluciones acuosas, en donde la concentración inferior se determina por la cantidad de agua razonable en la dispersión y la concentración superior, por la solubilidad del correspondiente compuesto en agua. En general, la concentración de los iniciadores es del 0,1 al 30 % en peso, preferiblemente del 0,2 al 20 % en peso, con preferencia especial, del 0,3 al 10 % en peso, respecto de los monómeros por polimerizar. También se pueden usar varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

35 En la polimerización de la segunda etapa, se pueden usar los reguladores del peso molecular arriba mencionados. Pero, con preferencia, la polimerización de la segunda etapa se lleva a cabo sin adición de otros reguladores del peso molecular.

40 La polimerización en emulsión se realiza, por lo general, de 30 a 130 °C, preferiblemente de 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede estar compuesto tanto sólo por agua como también por mezclas de agua y líquidos miscibles con ella como metanol. Con preferencia, se usa sólo agua. La polimerización en emulsión de la primera etapa se puede llevar a cabo tanto como proceso por lotes como también en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo el procedimiento gradual o de gradiente.

45 También la polimerización en emulsión de la segunda etapa se puede llevar a cabo como proceso por lotes como

también en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo el procedimiento gradual o de gradiente.

La forma en que se añade el iniciador en el curso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales al recipiente de polimerización es conocida por el experto en la técnica. Se puede disponer tanto completamente en el recipiente de polimerización, como también usar según su consumo en el curso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales en forma continua o gradual. En particular, esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciadores como también de la temperatura de la polimerización. Con preferencia, se dispone una parte y el resto se agrega según el consumo de la zona de polimerización. Para eliminar los monómeros residuales, se añade iniciador usualmente también después de terminada la polimerización en emulsión propiamente dicha, es decir, después de una reacción de los monómeros de al menos el 95 %. Los distintos componentes se pueden añadir al reactor en el procedimiento de alimentación desde arriba, del costado o desde abajo a través del piso del reactor.

Con frecuencia es ventajoso cuando la dispersión acuosa de polimerizado obtenida después de terminadas las etapas de polimerización se somete a un procedimiento posterior para la reducción del contenido de monómeros residuales. En este caso, el tratamiento posterior se produce químicamente, por ejemplo, completando la reacción de polimerización mediante el uso de un sistema de iniciadores por radicales más eficaces (llamada polimerización ulterior) y/o físicamente, por ejemplo, por destilación de la dispersión acuosa de polimerizado con vapor de agua o gas inerte. Los procedimientos químicos y/o físicos correspondientes son habituales para el experto en la técnica [ver, por ejemplo, los documentos EP-A 771 328, DE-A 196 24 299, DE-A 196 21 027, DE-A 197 41 184, DE-A 197 41 187, DE-A 198 05 122, DE-A 198 28 183, DE-A 198 39 199, DE-A 198 40 586 y 198 47 115]. En este caso, la combinación de tratamiento posterior químico y físico ofrece la ventaja de que, además de los monómeros etilénicamente insaturados sin reaccionar, también son separados otros componentes orgánicos volátiles perturbadores (los llamados VOCs [volatile organic compounds]) de la dispersión acuosa de polimerizado. Con preferencia, las dispersiones según la invención no se tratan ulteriormente en forma química.

Las dispersiones acuosas de polimerizado accesibles de acuerdo con el procedimiento según la invención presentan partículas de polimerizado, que presentan un diámetro de partícula medio en peso  $D_w$  en el intervalo  $\geq 10$  y  $\leq 500$  nm, con preferencia,  $\geq 20$  y  $\leq 200$  nm y con preferencia especial,  $\geq 20$  nm a  $\leq 100$  nm. La determinación del diámetro de partícula medio en peso es conocido por el experto en la técnica y se realiza, por ejemplo, por medio del procedimiento de la ultracentrífuga analítica. Por diámetro de partícula medio en peso se entiende en este documento el valor  $D_{w50}$  medio en peso calculado según el procedimiento de la ultracentrífuga analítica (véase al respecto S. E. Harding et al., *Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, *Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques*, W. Mächtle, p. 147 a 175).

Las dispersiones acuosas de polimerizado asequibles de acuerdo con el procedimiento según la invención con diámetros de partículas medios en peso  $D_w \leq 100$  nm presentan una resistencia al apelmazamiento sorprendentemente buena y, por ello, son apropiados en particular como aglutinantes para el revestimiento de sustratos, en especial en formulaciones acuosas transparentes para revestimientos de madera.

En este caso, se muestran a menudo ventajas tales como menor necesidad de espesantes para regular una determinada viscosidad, así como una coloración buena y profunda al usar pigmentos de color, buena capacidad de penetración de la formulación en la superficie de la madera o buena "ignición" del grano de madera. Además, las dispersiones acuosas de polimerizado según la invención presentan una filtrabilidad mejorada en comparación con las correspondientes dispersiones acuosas de polimerizado no según la invención.

La dispersión polimérica acuosa presenta usualmente un contenido de sólidos del 20 al 70 % en peso, preferiblemente del 35 al 60 % en peso.

La dispersión polimérica acuosa obtenida se puede usar como tal o mezclada con otros polímeros en general formadores de película como composición de aglutinantes en revestimientos acuosos como mezclas de colores o lacas.

De hecho, se pueden usar las dispersiones acuosas de polimerizado según la invención asequibles de acuerdo con el procedimiento de la invención como también como componente en la preparación de adhesivos, masas selladoras, emplastos de plástico, compuestos de revestimiento de papel, telas no tejidas y agentes de revestimiento para sustratos orgánicos, así como para modificar los aglutinantes minerales.

Otro objeto de la invención es un agente de revestimiento en forma de una composición acuosa, que contiene

- por lo menos una dispersión de polimerizado según la invención, como se definió previamente,
- opcionalmente por lo menos un agente de carga (in)orgánico y/o por lo menos un pigmento (in)orgánico,
- opcionalmente por lo menos un adyuvante usual y
- agua.

Las composiciones de aglutinantes según la invención se usan preferiblemente en pinturas acuosas. Estas pinturas

## ES 2 720 501 T3

existen, por ejemplo, en forma de un sistema no pigmentado (laca transparente) o de un sistema pigmentado. La proporción de los pigmentos se puede describir mediante la concentración en volumen de pigmento (PVK). La PVK describe la relación del volumen de pigmentos ( $V_P$ ) y agentes de carga ( $V_F$ ) al volumen total formado por los volúmenes de aglutinante ( $V_B$ ), pigmentos y agentes de carga de una película de revestimiento seca en porcentaje:

5  $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ . Las pinturas se puede clasificar por medio de la PVK, por ejemplo, de la siguiente manera:

	aproximadamente 85
pintura interior con mucha carga, resistente al lavado, blanco/mate	
pintura interior, resistente a la abrasión, blanco/mate	aproximadamente 80
pintura semibrillante, satinado	aproximadamente 35
10     padding-left: 20px;">pintura semibrillante, con brillo satinado	aproximadamente 25
pintura brillante	aproximadamente 15-25
pintura para fachadas exteriores, blanca	aproximadamente 45-55
laca transparente	< 5

15 Estas dispersiones se usan preferentemente en PVK <50, con preferencia especial, PVK <35 y con mayor preferencia aún, en sistemas con baja cantidad de agentes de carga (PVK <23) y lacas transparentes (PVK <5).

Los agentes de carga apropiados en sistemas de lacas transparentes son, por ejemplo, agentes matificantes que alteran notablemente el brillo, según se desee. Los agentes matificantes son por lo general transparentes y pueden ser tanto orgánicos como también inorgánicos. Los agentes de carga inorgánicos a base de sílice son los más apropiados y están ampliamente disponibles en comercios. Los ejemplos son las marcas Syloid® de W.R. Grace & Company y las marcas Acematt® de la empresa Evonik GmbH. Los agentes matificantes son asequibles, por ejemplo, de la empresa BYK-Chemie GmbH bajo las marcas Ceraflour® y Ceramat®, de la empresa Deuteron GmbH bajo la marca Deuteron MK®. Otros agentes de carga apropiados para colores de dispersión son aluminosilicatos tales como feldespato, silicatos tales como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérricos tales como carbonato de calcio, por ejemplo, en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérricos tales como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En pinturas se prefieren agentes de carga naturalmente finos. Los agentes de carga se pueden usar como componentes individuales. En la práctica, sin embargo, han dado particularmente buenos resultados las mezclas de agente de carga, por ejemplo, carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Por lo general, las pinturas brillantes presentan sólo pequeñas cantidades de agentes de carga muy finos o no contienen agentes de carga.

30 Los agentes de carga finos también se pueden usar para aumentar el poder de cubrimiento y/o para ahorrar pigmentos blancos. Para regular el poder de cubrimiento del tono de color y la profundidad de color, se usan preferiblemente mezclas de pigmentos de color y agentes de carga.

Los pigmentos apropiados son, por ejemplo, pigmentos blancos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, preferiblemente en forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, litopón (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos de color, por ejemplo, óxidos de hierro, negro de carbono, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, azul de ultramar, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul parisino o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos de la invención, las pinturas en dispersión también pueden contener pigmentos orgánicos de color, por ejemplo, sepia, gutagamba, marrón de Kassel, rojo de toluidina, rojo de paranitroanilina, amarillo Hansa, índigo, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides, así como pigmentos de dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y pigmentos de complejos metálicos. También son adecuados los pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de la luz, como las dispersiones de Ropaque® y AQACell®. También son adecuadas las marcas Luconyl® de BASF SE, tales como, por ejemplo, amarillo Lyconyl®, marrón Lyconyl® y rojo Luconyl®, en particular las variantes transparentes.

45 El agente de revestimiento según la invención (pinturas acuosas) puede contener, además de la dispersión polimérica, opcionalmente polímeros formadores de película adicionales, pigmento y otros adyuvantes.

Entre los adyuvantes convencionales, se cuentan agentes humectantes o dispersantes tales como polifosfatos de sodio, de potasio o de amonio, sales de metales alcalinos y de amonio de copolímeros de anhídrido de ácido acrílico o de ácido maleico, polifosfonatos tales como ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico de sodio, así como sales de ácido naftalensulfónico, en especial sus sales de sodio.

55 Son más importantes los adyuvantes formadores de película, los espesantes y antiespumantes. Los adyuvantes formadores de película apropiados son, por ejemplo, Texanol® de la empresa Eastman Chemicals y los ésteres y ésteres de glicol, por ejemplo, asequibles en los comercios de BASF SE, bajo los nombres Solvenon® y Lusolvan® y de Dow bajo las marcas comerciales Dowanol®. La cantidad es preferiblemente de <10 % en peso y con preferencia especial, de < 5 % en peso de la formulación general. También es posible formularla completamente sin disolvente.

Otros adyuvantes apropiados son diluyentes, antiespumantes, biocidas y espesantes. Los espesantes apropiados son, por ejemplo, espesantes asociativos como el espesante de poliuretano. La cantidad de espesante es preferiblemente inferior al 2,5 % en peso, con preferencia especial, inferior al 1,5 % en peso de espesante, respecto del contenido de sólidos de la pintura. Otras indicaciones de formulación para pinturas de madera se describen exhaustivamente en "Watert-based acrylates for decorative coatings" de los autores M. Schwartz y R. Baumstark, ISBN 3-87870-726-6.

La preparación de las pinturas según la invención se produce de manera conocida mediante mezcla de los componentes en dispositivos de mezcla usuales para ello. Ha dado buenos resultados preparar una pasta o dispersión acuosa a partir de los pigmentos, agua y opcionalmente los adyuvantes y luego mezclar primero el aglutinante polimérico, es decir, por lo general, la dispersión acuosa del polímero con la pasta de pigmento o bien la dispersión de pigmento.

La pintura siguiente se puede aplicar de manera usual sobre sustratos, por ejemplo, por estucado, pulverización, inmersión, laminación, raspado.

Las pinturas según la invención se caracterizan por una manipulación sencilla y buenas propiedades de procesamiento. Las pinturas tienen pocas sustancias nocivas. Tienen buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo, una buena resistencia al agua, buena adherencia en húmedo y buena resistencia al apelmazamiento, una buena capacidad de repintado y muestran un buen curso durante la aplicación. El equipo de trabajo usado se puede limpiar fácilmente con agua.

La invención se ha de explicar por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

## 20 Ejemplos

### a) Preparación de las dispersiones acuosas de polimerizado

En este documento, se determina el peso molecular medio en peso  $M_w$ , si no se indica otra cosa, por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (size exclusion chromatography, SEC) con tetrahidrofurano + 0,1 % en peso de ácido trifluoroacético como eluyente a una velocidad de flujo de 1 ml/min y 35 °C de temperatura de la columna. La muestra se diluye en el eluyente a una concentración de 2 mg/ml y se inyectan 100 µl de ello, después de filtrar la solución de muestra a través de un filtro de 0,2 µm (Sartorius Minisart SRP 25) para eliminar una eventual proporción de gel. Como columnas se combinaron tres columnas con un diámetro interno de 7,5 mm de la siguiente manera: precolumna de 5 cm (precolumna Plgel 10µ Guard) seguida de dos columnas de separación de 30 cm (cada una, Plgel 10 µ Mixed B). La detección se realizó por medio de un refractómetro diferencial Agilent 1100, fotómetro UV Agilent 1100VWD, PSS SLD7000-BI-MwA (UV/254 nm/Agilent). La calibración se realizó con estándares de poliestireno estrechamente distribuidos de la empresa Polymer Laboratories con pesos moleculares de  $M = 580$  a  $M = 7.500.000$ , así como hexilbenceno ( $M = 162$ ). Los valores fuera del intervalo de elución se extrapolaron.

Mediante la filtración anterior a la determinación del peso molecular, se elimina una eventual proporción de gel del polímero, de modo que los valores indicados se refieren a la proporción de sol.

La proporción insoluble del polímero se puede determinar por extracción de cuatro horas con tetrahidrofurano en un aparato Soxhlet y, después de secar el residuo hasta peso constante, ponderación del residuo restante.

El contenido de sólido (FG) se determinó en general al secar una cantidad definida de la dispersión acuosa de polimerizado (aproximadamente 1 g) en un crisol de aluminio con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm a 140 °C en una estufa de secado hasta peso constante. Se realizaron dos mediciones por separado. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor medio de cada uno de los dos resultados de medición.

La determinación de la temperatura mínima de formación de película (MFT) se realizó según la Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4.<sup>a</sup> ed., vol. 19, Verlag Chemie, Weinheim (1980), p. 17. Como equipo de medición sirvió un banco de formación de películas (placa metálica, a la que se aplica un gradiente de temperatura). La formación de película se realizó con un espesor de capa húmeda de 1 mm. Como temperatura mínima de formación de película se indica la temperatura a la que la película comienza a mostrar fisuras.

### Ejemplo comparativo 1 (VB 1)

En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos dosificadores y regulación de la temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

50 200,8 g de agua desionizada y

35,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

y se calentó bajo agitación hasta 87 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadieron 29,8 g de alimentación 1 y luego manteniendo la temperatura 2,0 g von alimentación 3 y se polimerizó durante 5 minutos. Luego se añadieron de

modo continuo comenzando al mismo tiempo con la cantidad residual de alimentación 1 en un lapso de 120 minutos y paralelamente la cantidad residual de alimentación 3 en un lapso de 165 minutos con caudales constantes. Después de terminar la alimentación 1, se inició la alimentación 2 y en un lapso de 45 minutos, se dosificó con un caudal constante de modo continuo.

5 Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

329,1 g de agua desionizada

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

5,7 g de una solución acuosa al 50% en peso de acrilamida

5,1 g de ácido acrílico

10 27,0 g de una solución al 25% en peso de ureidometacrilato en metacrilato de metilo <sup>a)</sup>

199,2 g de metacrilato de metilo y

285,5 g de acrilato de 2-etilhexilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

174,4 g de agua desionizada

15 8,9 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

5,1 g de ácido acrílico

27,0 g de una solución al 25% en peso de ureidometacrilato en metacrilato de metilo <sup>a)</sup> y

148,2 g de metacrilato de metilo

Alimentación 3 (solución homogénea de):

20 13,0 g de agua desionizada y

1,0 g de peroxodisulfato de sodio

Al terminar las alimentaciones 2 y 3, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 30 minutos a 87 °C. A continuación, se añadieron de modo continuo a la mezcla de polimerización comenzando al mismo tiempo a través de tubos de alimentación separados 22,4 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y una solución de 1,0 g de ácido ascórbico y 26,5 g de agua desionizada en un lapso de 60 minutos con caudales constantes.

25

Luego se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente, se neutralizó con 5,9 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Los 1544 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 45,2 % en peso. La MFT era de 13 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula medio en peso de 82 nm.

30

<sup>a)</sup> Plex® 6844-O de la empresa Rohm GmbH.

### Ejemplo 1 (B1)

En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

35

567,3 g de agua desionizada y

8,3 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadió toda la alimentación 1 y se agitó durante 2 minutos. Luego se inició la alimentación 2 y se añadió en un lapso de 32 minutos. Una vez finalizada la alimentación 2, se polimerizó luego durante 10 min, después se añadió la alimentación 3 en 10 min. El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra extraída en ese momento era de 23,1 kDa. Luego se inició la alimentación 4 y en un lapso de 104 minutos se añadió de modo continuo con un caudal constante. 52 minutos después del comienzo de la alimentación 4, se añadieron 10 g de una solución al 3 % en peso de amoníaco.

40

Alimentación 1 (solución homogénea de):

	26,6	g de agua desionizada y
	2,0	g de peroxodisulfato de sodio
		Alimentación 2 (mezcla homogénea de):
	8,1	g de ácido metacrílico
5	1,9	g de ácido acrílico
	12,5	g de estireno
	80,0	g de metacrilato de metilo
	12,5	g de acrilato de n-butilo
	10,0	g de diacetona acrilamida y
10	2,0	g de tioglicolato de 2-etilhexilo
		Alimentación 3 (mezcla homogénea de):
	7,0	g de agua desionizada y
	1,0	g de una solución al 25 % de amoníaco
		Alimentación 4 (mezcla homogénea de):
15	260,0	g de acrilato de n-butilo y
	115,0	g de metacrilato de metilo

Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 18,2 g de una solución al 5 % en peso de amoníaco en 5 minutos.

20 A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 41,7 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

Los 1184,1 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 43,2 % en peso. La MFT era de  $\leq 0$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula medio en peso de 70 nm.

## 25 Ejemplo 2 (B2)

En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

	567,2	g de agua desionizada y
	10,0	g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

30 y bajo agitación se calentaron hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadió toda la alimentación 1 y se agitó durante 2 minutos. Luego se inició la alimentación 2 y se añadió en un lapso de 38 minutos. Una vez finalizada la alimentación 2, se polimerizó luego durante 10 min, después se añadió la alimentación 3 en 10 min. El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra extraída en ese momento era de 23,8 kDa. Luego se inició la alimentación 4 y en un lapso de 96 minutos se añadió de modo continuo con un caudal constante. 48 minutos después del comienzo de la alimentación 4, se añadieron 12 g de una solución al 3 % en peso de amoníaco.

Alimentación 1 (solución homogénea de):

	26,6	g de agua desionizada y
	2,0	g de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

40	9,8	g de ácido metacrílico
	2,3	g de ácido acrílico
	15,0	g de estireno

	96,0	g de metacrilato de metilo
	15,0	g de acrilato de n-butilo
	12,0	g de diacetona acrilamida y
	2,4 g	de tioglicolato de 2-etilhexilo
5		Alimentación 3 (mezcla homogénea de)
	8,4	g de agua desionizada y
	1,1	g de una solución al 25 % en peso de amoníaco
		Alimentación 4 (mezcla homogénea de):
	242,0	g de acrilato de n-butilo y
10	108,0	g de metacrilato de metilo

Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 21,8 g de una solución al 5 % en peso de amoníaco en 5 minutos.

15 A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 50,0 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

Los 1199,1 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 42,6 % en peso. La MFT era de  $\leq 0$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula medio en peso de 66 nm.

### Ejemplo 3 (B3)

20 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

	566,4	g de agua desionizada y
	11,7	g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

25 y bajo agitación se calentaron hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadió toda la alimentación 1 y se agitó durante 2 minutos. Luego se inició la alimentación 2 y se añadió en un lapso de 45 minutos. Una vez finalizada la alimentación 2, se polimerizó luego durante 10 min, después se añadió la alimentación 3 en 10 min. El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra extraída en ese momento era de 22,1 kDa. Luego se inició la alimentación 4 y en un lapso de 90 minutos se añadió de modo continuo con un caudal constante. 45 minutos después del comienzo de la alimentación 4, se añadieron 13,9 g de una solución al 3 % en peso de amoníaco.

		Alimentación 1 (solución homogénea de):
	26,6	g de agua desionizada y
	2,0	g de peroxodisulfato de sodio
		Alimentación 2 (mezcla homogénea de):
35	11,4	g de ácido metacrílico
	2,6	g de ácido acrílico
	17,5	g de estireno
	112,0	g de metacrilato de metilo
	17,5	g de acrilato de n-butilo
40	14,0	g de diacetona acrilamida y
	2,8	g de tioglicolato de 2-etilhexilo
		Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

## ES 2 720 501 T3

- 9,8 g de agua desionizada y
- 1,3 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

- 225,0 g de acrilato de n-butilo y
- 5 100,0 g de metacrilato de metilo

Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 25,42 g de una solución al 5 % en peso de amoníaco en 5 minutos.

- 10 A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 58,3 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

Los 1215,4 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 41,8 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula medio en peso de 62 nm.

### Ejemplo 4 (B4)

- 15 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

- 1198,1 g de agua desionizada y
- 26,0 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

- 20 y se calentó bajo agitación hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadió toda la alimentación 1 y se agitó durante 2 minutos. Luego se inició la alimentación 2 y se añadió en un lapso de 40 minutos. Una vez finalizada la alimentación 2, se polimerizó luego durante 10 min y después se añadió la alimentación 3 en 10 min. El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra extraída en ese momento era de 23,0 kDa. Luego se inició la alimentación 4 y en un lapso de 90 minutos se añadió de modo continuo con un caudal constante. 45 minutos después del comienzo de la alimentación 4, se añadieron 31,2 g de una solución al 3 % en peso de amoníaco.
- 25

Alimentación 1 (solución homogénea de):

- 69,1 g de agua desionizada y
- 5,1 g de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

- 30 164,7 g de agua desionizada
- 8,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio
- 25,4 g de ácido metacrílico
- 5,9 g de ácido acrílico
- 39,0 g de estireno

- 35 249,6 g de metacrilato de metilo
- 39,0 g de acrilato de n-butilo
- 156,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetona acrilamida y
- 6,2 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

- 40 21,7 g de agua desionizada y
- 3,0 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

## ES 2 720 501 T3

629,2 g de acrilato de n-butilo y

280,8 g de metacrilato de metilo

Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 56,7 g de una solución al 5 % en peso de amoníaco en 5 minutos.

- 5 A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C se añadieron 130 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico.

Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

- 10 Los 3145,3 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 42,8 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula medio en peso de 60 nm.

### Ejemplo 5 (B5)

En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

840,5 g de agua desionizada

- 15 34,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

- 20 y se calentó bajo agitación hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadió toda la alimentación 1 y se agitó durante 2 minutos. Luego se inició la alimentación 2 y se añadió en un lapso de 40 minutos. Una vez finalizada la alimentación 2, se polimerizó luego durante 10 min y después se añadió la alimentación 3 en 10 min. El peso molecular medio en peso de la muestra extraída en ese momento era de 22,0 kDa. Luego se inició la alimentación 4 y en un lapso de 90 minutos se añadió de modo continuo con un caudal constante. 45 minutos después del comienzo de la alimentación 4, se añadieron 31,2 g de una solución al 3 % en peso de amoníaco.

Alimentación 1 (solución homogénea de):

69,1 g de agua desionizada y

5,1 g de peroxodisulfato de sodio

- 25 Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

130,0 g de agua desionizada

8,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

25,4 g de ácido metacrílico

5,9 g de ácido acrílico

- 30 39,0 g de estireno

249,6 g de metacrilato de metilo

39,0 g de acrilato de n-butilo

156,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetona acrilamida y

6,2 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

- 35 Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

21,7 g de agua desionizada y

3,0 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

451,5 g de agua desionizada

- 40 17,3 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

629,2 g de acrilato de n-butilo y

## ES 2 720 501 T3

280,8 g de metacrilato de metilo

Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 56,7 g de una solución al 5 % en peso de amoníaco en 5 minutos.

5 A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 130 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

Los 3230,4 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 41,7 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula medio en peso de 64 nm.

10 Ejemplo comparativo 2 (VB2)

En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

1474,8 g de agua desionizada y

26,0 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

15 y bajo agitación se calentaron hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadió toda la alimentación 1 y se agitó durante 2 minutos. Luego se inició la alimentación 2 y se añadió en un lapso de 38 minutos. Una vez finalizada la alimentación 2, se polimerizó luego durante 10 min y después se añadió la alimentación 3 en 10 min. El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra extraída en ese momento era de 23,0 kDa. Luego se inició la alimentación 4 y en un lapso de 96 minutos se añadió de modo continuo con un caudal constante. 48 minutos después del comienzo de la alimentación 4, se añadieron 31,2 g de una solución al 3 % en peso de amoníaco.

Alimentación 1 (solución homogénea de):

69,1 g de agua desionizada y

5,2 g de peroxodisulfato de sodio

25 Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

25,4 g de ácido metacrílico

5,7 g de ácido acrílico

39,0 g de estireno

249,6 g de metacrilato de metilo

30 39,0 g de acrilato de n-butilo

31,2 g de diacetona acrilamida y

6,2 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

21,7 g de agua desionizada y

35 3,0 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

629,2 g de acrilato de n-butilo y

280,8 g de metacrilato de metilo

40 Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 56,7 g de una solución al 5 % en peso de amoníaco en 5 minutos.

A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C se añadieron 130 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

Los 3123,8 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 41,3 % en

peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula medio en peso de 65 nm.

**Ejemplo 6 (B6)**

5 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

884,6 g de agua desionizada y

15,6 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

10 y bajo agitación se calentaron hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadió toda la alimentación 1 y se agitó durante 2 minutos. Luego se inició la alimentación 2 y se añadió en un lapso de 38 minutos. Una vez finalizada la alimentación 2, se polimerizó luego durante 10 min y después se añadió la alimentación 3 en 10 min. El peso molecular medio en peso de una muestra extraída en ese momento era de 22,5 kDa. Luego se inició la alimentación 4 y en un lapso de 96 minutos se añadió de modo continuo con un caudal constante. 45 minutos después del comienzo de la alimentación 4, se añadieron 18,7 g de una solución al 3 % en peso de amoníaco.

Alimentación 1 (solución homogénea de):

15 41,5 g de agua desionizada y

3,0 g de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

15,2 g de ácido metacrílico

3,5 g de ácido acrílico

20 23,4 g de estireno

140,4 g de metacrilato de metilo

23,4 g de acrilato de n-butilo

9,4 g de una solución al 25 % en peso de ureidometacrilato en metacrilato de metilo <sup>a)</sup>

18,7 g de diacetona acrilamida y

25 3,7 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

13,0 g de agua desionizada y

0,8 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

30 377,5 g de acrilato de n-butilo y

168,5 g de metacrilato de metilo

Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 34,0 g de una solución al 5 % en peso de amoníaco en 5 minutos.

35 A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 78 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

Los 1874 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 41,6 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula medio en peso de 64 nm. <sup>a)</sup> Plex® 6844-O de la empresa Rohm GmbH.

40 **Ejemplo 7 (B7)**

En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

884,6 g de agua desionizada y

## ES 2 720 501 T3

15,6 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

5 y bajo agitación se calentaron hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadió toda la alimentación 1 y se agitó durante 2 minutos. Luego se inició la alimentación 2 y se añadió en un lapso de 38 minutos. Una vez finalizada la alimentación 2, se polimerizó luego durante 10 min y después se añadió la alimentación 3 en 10 min. El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra extraída en ese momento era de 33,6 kDa. Luego se inició la alimentación 4 y en un lapso de 96 minutos se añadió de modo continuo con un caudal constante. 45 minutos después del comienzo de la alimentación 4, se añadieron 18,7 g de una solución al 3 % en peso de amoníaco.

Alimentación 1 (solución homogénea de):

10 41,5 g de agua desionizada y  
3,0 g de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

15,2 g de ácido metacrílico  
3,5 g de ácido acrílico  
23,4 g de estireno  
118,6 g de metacrilato de metilo  
23,4 g de acrilato de n-butilo  
31,2 g de una solución al 25 % en peso de ureidometacrilato en metacrilato de metilo <sup>a)</sup>  
18,7 g de diacetona acrilamida y  
3,7 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

---

<sup>a)</sup> Plex® 6844-O de la empresa Rohm GmbH.

---

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

15 13,0 g de agua desionizada y  
0,8 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

377,5 g de acrilato de n-butilo y  
168,5 g de metacrilato de metilo

20 Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 34,0 g de una solución al 5 % en peso de amoníaco en 5 minutos.

A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C se añadieron 78 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

25 Los 1874 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 41,5 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula medio en peso de 87 nm.

### Ejemplo comparativo 3 (VB3)

En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

30 323,1 g de agua desionizada y  
13,3 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

35 y bajo agitación se calentaron hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadió toda la alimentación 1 y se agitó durante 2 minutos. Luego se inició la alimentación 2 y se añadió en un lapso de 40 minutos. Una vez finalizada la alimentación 2, se polimerizó luego durante 10 min, luego se añadió la alimentación 3, se agitó durante 10 min y luego se inició la alimentación 4 y en un lapso de 90 minutos se añadió de modo continuo con un caudal constante.

## ES 2 720 501 T3

45 minutos después del comienzo de la alimentación 4, se añadieron 1,1 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco.

		Alimentación 1 (solución homogénea de):
	26,6	g de agua desionizada y
5	2,0	g de peroxodisulfato de sodio
		Alimentación 2 (mezcla homogénea de):
	47,8	g de agua desionizada
	3,3	g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio
	9,8	g de ácido metacrílico
10	4,5	g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
	15,0	g de estireno
	92,0	g de metacrilato de metilo
	15,0	g de acrilato de n-butilo
	60,0	g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetona acrilamida y
15	2,4	g de tioglicolato de 2-etilhexilo
		Alimentación 3:
	0,9	g de una solución al 25 % en peso de amoníaco
		Alimentación 4 (mezcla homogénea de):
	147,3	g de agua desionizada
20	6,7	g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio
	242,0	g de acrilato de n-butilo y
	108,0	g de metacrilato de metilo

Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 3,4 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco.

25 A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 50 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra extraída antes de iniciada la alimentación 4 era de 22,5 kDa.

30 Los 1174 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 42,5 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada presentada un diámetro de partícula medio en peso de 75 nm.

### Ejemplo 8 (B8)

35 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

	840,2	g de agua desionizada y
	34,7	g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio
		Alimentación 1 (solución homogénea de):
	69,1	g de agua desionizada y
40	5,2	g de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

- 109,4 g de agua desionizada
- 8,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio
- 22,8 g de ácido metacrílico
- 5 17,3 g de una solución acuosa al 15% en peso de metacrilamida
- 11,7 g de una solución acuosa al 50% en peso de acrilamida
- 39,0 g de estireno
- 249,6 g de metacrilato de metilo
- 39,0 g de acrilato de n-butilo
- 10 156,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetona acrilamida y
- 6,2 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

Alimentación 3:

- 2,1 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

- 15 382,9 g de agua desionizada
- 17,3 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio
- 629,2 g de acrilato de n-butilo y
- 280,8 g de metacrilato de metilo

20 Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 8 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco.

A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 130 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

25 El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra, extraída antes de iniciar la alimentación 4 era de 23,2 kDa.

Los 3060 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 41,9 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada presentaba un diámetro de partícula medio en peso de 71 nm.

**Ejemplo 9 (B9)**

30 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

- 840,2 g de agua desionizada y
- 34,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

Alimentación 1 (solución homogénea de):

- 35 69,1 g de agua desionizada y
- 5,2 g de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

- 91,0 g de agua desionizada
- 8,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio
- 40 19,5 g de ácido metacrílico

## ES 2 720 501 T3

- 39,0 g de una solución acuosa al 15% en peso de metacrilamida  
11,7 de una solución acuosa al 50% en peso de acrilamida  
39,0 g de estireno  
249,6 g de metacrilato de metilo
- 5 39,0 g de acrilato de n-butilo  
156,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetona acrilamida y  
6,2 g de tioglicolato de 2-etilhexilo
- Alimentación 3:  
1,8 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco
- 10 Alimentación 4 (mezcla homogénea de):  
382,9 g de agua desionizada  
17,3 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio  
629,2 g de acrilato de n-butilo y  
280,8 g de metacrilato de metilo
- 15 Después de terminar con la alimentación 4 se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 6,8 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco.
- A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 130 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.
- 20 El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra, extraída antes de iniciar la alimentación 4 era de 22,8 kDa.
- Los 3059 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 42,2 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada presentaba un diámetro de partícula medio en peso de 71 nm.
- 25 **Ejemplo 10 (B10)**
- En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno
- 840,2 g de agua desionizada y  
34,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio
- 30 Alimentación 1 (solución homogénea de):  
69,1 g de agua desionizada y  
5,2 g de peroxodisulfato de sodio
- Alimentación 2 (mezcla homogénea de):  
72,6 g de agua desionizada
- 35 8,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio  
16,3 g de ácido metacrílico  
60,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de metacrilamida  
11,7 de una solución acuosa al 50% en peso de acrilamida  
39,0 g de estireno
- 40 249,6 g de metacrilato de metilo

## ES 2 720 501 T3

- 39,0 g de acrilato de n-butilo
- 156,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetona acrilamida y
- 6,2 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

Alimentación 3:

- 5 1,5 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

- 382,9 g de agua desionizada
- 17,3 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
- 629,2 g de acrilato de n-butilo y

- 10 280,8 g de metacrilato de metilo

Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 5,7 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco.

- 15 A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 130 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra, extraída antes de iniciar la alimentación 4 era de 22,8 kDa.

- 20 Los 3058 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 42,1 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada presentaba un diámetro de partícula medio en peso de 71 nm.

### Ejemplo 11 (B11)

En un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

- 25 840,2 g de agua desionizada y
- 34,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

Alimentación 1 (solución homogénea de):

- 69,1 g de agua desionizada y
- 5,2 g de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

- 30 54,2 g de agua desionizada
- 8,7 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio
- 13,0 g de ácido metacrílico
- 82,3 g de una solución acuosa al 15% en peso de metacrilamida
- 11,7 de una solución acuosa al 50% en peso de acrilamida

- 35 39,0 g de estireno
- 249,6 g de metacrilato de metilo
- 39,0 g de acrilato de n-butilo
- 156,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetona acrilamida y
- 6,2 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

- 40 Alimentación 3:

## ES 2 720 501 T3

	1,2	g de una solución al 25 % en peso de amoníaco	
		Alimentación 4 (mezcla homogénea de):	
	382,9	g de agua desionizada	
	17,3	g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio	
5	629,2	g de acrilato de n-butilo y	
	280,8	g de metacrilato de metilo	

Después de terminar con la alimentación 4, se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante otros 90 minutos a 80 °C. Luego se añadieron 4,6 g de una solución al 25 % en peso de amoníaco.

10 A continuación, se enfrió la dispersión acuosa de polimerizado obtenida a temperatura ambiente. A una temperatura inferior a 40 °C, se añadieron 130 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Al final, se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

El peso molecular medio en peso del polimerizado de una muestra, extraída antes de iniciar la alimentación 4 era de 23,2 kDa.

15 Los 3056,8 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado presentaban un contenido de sólidos del 42,1 % en peso. La MFT era de  $\leq 1$  °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada presentaba un diámetro de partícula medio en peso de 75 nm.

### b) Ensayos técnicos de aplicación

Se llevaron a cabo ensayos técnicos de aplicación en una formulación de laca transparente según la receta indicada abajo:

<b>Agua VE</b>		<b>80</b>
<b>Byk® 348</b>	humectante de la empresa BYK-Chemie GmbH	<b>2</b>
<b>Tego Airex® 901</b>	antiespumante de la empresa Evonik GmbH	<b>4</b>
<b>W</b>		
<b>Solvenon® DPM</b>	excipiente formador de película de la empresa BASF SE	<b>20</b>
<b>Butilglicol</b>	excipiente formador de película	<b>20</b>
<b>Tinuvin® 1130</b>	estabilizador de luz de la empresa BASF SE - El disolvente y Tinuvin se premezclaron	<b>10</b>
<b>Tego Glide® 482</b>	aditivo de flujo de la empresa Evonik GmbH	<b>3</b>
<b>Coapur® 830 W</b>	espesante de la empresa Coatex SAS	<b>4</b>
<b>Coapur® XS 73</b>	espesante de la empresa Coatex SAS	<b>4</b>
<b>Amoníaco</b>	agente de neutralización (al 25%)	<b>2</b>
<b>SYLOID W® 500</b>	Agente de carga de la empresa W.R. Grace & Company	<b>15</b>
<b>Dispersión</b>	40,6%	<b>831</b>
<b>Tego Foamex® 810</b>	antiespumante de la empresa Evonik GmbH	<b>5</b>
<b>total</b>		<b>1000</b>

20 Los componentes se añadieron sucesivamente y se mezclaron homogéneamente después de cada paso. Se llevaron a cabo las siguientes pruebas.

### Ensayo de estabilidad en almacenamiento

25 La formulación se sometió a una prueba de almacenamiento. Se almacenaron tubos de ensayo cerrados de 100 ml durante 14 días a 50 °C y se ensayó el aumento de la viscosidad. La viscosidad de Krebs del revestimiento se

## ES 2 720 501 T3

determinó a 23 °C por medio de un viscosímetro Brookfield KU 1 (de acuerdo con la norma ASTM D562) antes y después del almacenamiento de 14 días a 50 °C. En caso de diferencias de viscosidad superiores a 20 unidades KU, se habla de revestimientos no estables en almacenamiento.

Prueba de adherencia en húmedo del esmalte en madera de pino

- 5 El esmalte por ensayar (300 µm húmedo) se aplicó sobre la tabla de madera de pino con el aplicador de película Erichsen. Después de un tiempo de secado de 7 días a temperatura ambiente, la superficie de prueba se preparó por medio de un probador de reticulación y cuchilla (45 ° en la dirección de la veta de madera, 7 cortes, 2 mm de distancia de corte). La reticulación se realizó de acuerdo con la norma EN ISO 2409 con una distancia de 2 mm entre los filos. Posteriormente, se pipetearon aproximadamente 2,5 ml de agua VE en la placa de Petri y esto se centró en la retícula de corte previamente unida durante un período de 2 h (la tabla se colocó en la placa de Petri y luego se giró 180°). La placa de Petri se retiró y el agua VE restante se aspiró con un paño. Después de otros 10 minutos, se pegó una tira de Tesatape de aproximadamente 50 mm de longitud (45° en todos los cortes y en la dirección de la veta de madera), se alisó y se extrajo de la muestra de prueba a una velocidad uniforme.

Evaluación: valoración de las imágenes de daños

- 15 0 = ningún cuadrado dañado, cantos de corte lisos  
 1 = pequeños astillamientos, < 5 % de la superficie  
 2 = astillamientos en el borde y en los cortes, 5 - 15 %  
 3 = astillamientos en esquinas, partes de los cuadrados, 15 - 35 %  
 4 = la pintura se puede sacar en tiras largas, cuadrados enteros astillados, 35 - 65 %  
 20 5 = superficie astillada > 65 %

Dureza al péndulo del esmalte sobre vidrio

El esmalte por ensayar se rascó con un aplicador de película Erichsen (300 µm húmedo), sobre una placa de vidrio de 38 x 7 cm. Después de un secado de 3 d a temperatura ambiente, se realizaron tres mediciones en tres puntos de la placa de vidrio. La medición se realizó según König (norma DIN EN ISO 1522).

25 Tabla 1

Muestra	FG (%)	Cantidad de emulsionante (pphm)	MFT ( °C)	D <sub>w</sub> (nm)	Dureza al péndulo (s)
VB 1	45	1,45	13	82	24
B1	42	0,25	≤ 0	70	27
B2	41	0,30	≤ 0	66	35
B3	41	0,35	≤ 1	62	45
B4	42,8	0,40	≤ 1	59	36
B5	41,7	0,70	≤ 1	64	34

Los datos de la Tabla 1 muestran que las dispersiones según la invención con poco emulsionante son finas a pesar de ello y que tienen una temperatura baja de formación de película. Al mismo tiempo, muestran una alta dureza al péndulo.

30 Tabla 2

Muestra	Monómero de adhesión <sup>1)</sup> (% en peso)	Adherencia en húmedo (calificación)
VB 2	0	3
B 6	0,3	1
B 7	1	0

## ES 2 720 501 T3

1) Respecto de 100 partes en peso de los monómeros por polimerizar en general en la primera y la segunda etapa y opcionalmente en otras etapas.

Los datos de la Tabla 2 muestran muy claramente el efecto de un monómero de adhesión adicional sobre la adherencia en húmedo del revestimiento de la correspondiente dispersión de polimerizado.

Tabla 3

Muestra	Ácido metacrílico <sup>1)</sup> (% en peso)	Metacrilamida <sup>1)</sup> (% en peso)	pH del esmalte de madera	KU inmediato	KU después de 14 T 50 °C
VB 3	1,95	0	8,3	68	no mensurable
B 8	1,75	0,20	8,9	91	123
B 9	1,50	0,45	9,1	86	113
B 10	1,25	0,70	9,2	87	105
B 11	1,00	0,95	9,3	88	100

1) Respecto de 100 partes en peso de los monómeros por polimerizar en general en la primera y la segunda etapa y opcionalmente en otras etapas.

- 5 Los datos de la Tabla 3 muestran claramente el aumento de la viscosidad después de 14 días de almacenamiento de la formulación a 50 °C. Este aumento está al mínimo en el Ejemplo 11.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas, **caracterizado porque** se lleva a cabo una polimerización en emulsión de al menos dos etapas,

5 - en donde primero se prepara, en una primera etapa en medio acuoso por polimerización en emulsión por radicales, un primer polimerizado disperso en agua con una temperatura de transición vítrea superior a 50 °C y un peso molecular medio en peso de entre 5 y 100 kDa, que contiene monómeros hidrófilos e hidrófobos, que contiene

(A1) al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico,

(B1) opcionalmente al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,

10 (C1) opcionalmente al menos un compuesto polimerizable por radicales seleccionado del grupo formado por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y ésteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C,

15 (D1) al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado o un monómero de vinilo con grupos iónicos latentes,

(E1) opcionalmente al menos un reticulante,

20 (F1) al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por 2-ureido(met)acrilato, como éster 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilico de ácido (met)-acrílico, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetona acrilamida (DAAM) y diacetona metacrilamida,

(G1) opcionalmente al menos un compuesto con un (met)acrilato y un grupo epoxi y

(H1) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,

25 en presencia de al menos un iniciador, del 0,1 al 3,5 % en peso de un emulsionante respecto de la cantidad total de los monómeros polimerizables por radicales dosificados en todas las etapas en una polimerización por radicales, así como al menos de un regulador de la longitud de cadena,

- neutralización hasta un valor de pH de al menos 4,5 de las partículas así formadas con una base (agente de neutralización)

- seguido de una polimerización por radicales de monómeros hidrófobos e hidrófilos en una etapa ulterior en presencia del copolímero preparado en la primera etapa de

30 (A2) al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico,

(B2) opcionalmente al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,

35 (C2) opcionalmente al menos un compuesto polimerizable por radicales seleccionado del grupo formado por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y ésteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C,

(D2) opcionalmente al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado o un monómero de vinilo con grupos iónicos latentes,

(E2) opcionalmente al menos un reticulante y

40 (F2) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por 2-ureido(met)acrilato tales como éster 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilico de ácido (met)acrílico, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetona acrilamida (DAAM) y diacetona metacrilamida,

(G2) opcionalmente al menos un compuesto con un (met)acrilato y un grupo epoxi y

45 (H2) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, con la condición de que el polímero de la segunda etapa sea más hidrófobo que el de la primera etapa y la temperatura de transición vítrea de la segunda etapa sea inferior en al menos 50 °C al de la primera etapa.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se añade además al menos un

reticulante adicional después de la etapa ulterior.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** los monómeros (F1) y/o (F2) se seleccionan de diacetona acrilamida (DAAM) y como agente reticulante, dihidrazida de ácido adípico (ADDH).
- 5 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los monómeros (A1) y/o (A2) se seleccionan del grupo formado por metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y acrilato de 3-propilheptilo.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los monómeros (B1) y/o (B2) se seleccionan del grupo formado por estireno y  $\alpha$ -metilestireno.
- 10 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los monómeros (C1) y/o (C2) se seleccionan del grupo formado por dinitrilo de ácido fumárico, acrilnitrilo y metacrilnitrilo.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los monómeros (D1) y/o (D2) se seleccionan del grupo de ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico.
- 15 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el caso del polimerizado de la primera etapa se trata de un copolímero, que
- (i) se usa en una cantidad del 7 al 80 % en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros por polimerizar en total en la primera y la segunda etapas,
  - (ii) está formado en al menos, por ejemplo, el 50 o el 60 % en peso y hasta el 99 % en peso de monómeros principales, que se seleccionan del grupo de los monómeros A1 y B1 y
  - 20 (iii) del 0,1 al 10 % en peso de al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado o un monómero de vinilo con grupos iónicos latentes (monómeros D1),
  - (iv) del 0,1 al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por 2-ureido(met)acrilato, tales como éster 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilico de ácido (met)acrílico, acetoacetoxiacrilato de etilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetona acrilamida (DAAM) y diacetona metacrilamida (monómeros F1),
  - 25 (v) del 0 al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado del grupo de una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (monómeros H1),
  - (vi) del 0 al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado de los monómeros C1, E1 y G1
- en donde las indicaciones de cantidad de (ii) a (vi) se refieren en cada caso al 100 % en peso de los monómeros por polimerizar en la primera etapa.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el peso molecular medio en peso del copolimerizado de la primera etapa está comprendido entre 10 y 50 kDa.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el copolímero obtenido en la primera etapa presenta una temperatura de transición vítrea de 50 a 150 °C y el producto obtenido de la segunda etapa presenta una temperatura de transición vítrea inferior en al menos 50 °C.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la relación en peso de la cantidad de los monómeros usados en la primera etapa a la cantidad de los monómeros usados en la segunda etapa es de 10:90 a 50:50.
- 40 12. Agente de revestimiento en forma de una composición acuosa, que contiene por lo menos una dispersión de polimerizado preparada según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11,
- eventualmente por lo menos un agente de carga (in)orgánico y/o por lo menos un pigmento (in)orgánico,
  - eventualmente por lo menos un adyuvante usual, y
  - agua.
- 45 13. Uso de una dispersión de polimerizado preparada de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 para masas de revestimiento.
14. Uso de una dispersión de polimerizado preparada de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 para pinturas.
15. Uso de una dispersión de polimerizado preparada de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 como pinturas para revestimientos de madera.