



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 899**

51 Int. Cl.:
C08F 218/08 (2006.01)
C08F 2/30 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **04740794 .5**
96 Fecha de presentación : **08.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1646664**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.04.2006**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas exentas de poli(alcohol vinílico).**

30 Prioridad: **17.07.2003 DE 103 32 621**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.04.2007**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **31.01.2012**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **31.01.2012**

73 Titular/es: **WACKER CHEMIE AG.**
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE

72 Inventor/es: **Stark, Kurt y**
Högl, Christian

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 271 899 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas exentas de poli(alcohol vinílico).

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas, exentas de poli(alcohol vinílico), en presencia de una combinación de estabilizadores a base de poli(alquilenglicoles) y de emulsionantes no iónicos.

Los polímeros estabilizados con coloides protectores se emplean sobre todo en forma de sus dispersiones acuosas, o de su polvo polimérico redispersable en agua, en numerosas aplicaciones, por ejemplo como agentes de revestimiento o agentes adhesivos para los más diferentes sustratos, tales como adhesivos cementosos para baldosas. Como coloides protectores se emplean por regla general poli(alcoholes vinílicos). Es digno de buscarse el empleo de un poli(alcohol vinílico), puesto que éste, en comparación con sistemas que están estabilizados por compuestos de bajo peso molecular (emulsionantes) contribuye por sí mismo a la resistencia mecánica. Una desventaja en el caso de la utilización de poli(alcoholes vinílicos) para la estabilización de dispersiones poliméricas, es el aumento de la viscosidad de la dispersión polimérica con un tiempo creciente de permanencia.

A partir del documento de solicitud de patente internacional WO-A 98/39371 se conoce un procedimiento para la producción de copolímeros de ésteres vinílicos exentos de coloides protectores, en el que se copolimeriza una (met)acrilamida, y la polimerización se lleva a cabo en presencia de emulsionantes aniónicos o no iónicos y de un agente iniciador del tipo de persulfatos. En el documento de solicitud de patente europea EP-A 518406 se propone, para la preparación de dispersiones de copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, exentas de poli(alcoholes vinílicos), copolimerizar comonómeros estabilizadores, mediando respeto de unas definidas relaciones de pesos. El documento de patente de los EE.UU. US-A 5530056 se refiere a látices de copolímeros de acrilatos, copolimerizándose para la estabilización monómeros de poli(etilenglicoles) polimerizables. En el documento EP-A 1114833 se enseña preparar dispersiones de copolímeros de acetato de vinilo y etileno en presencia de una mezcla de estabilizadores a base de un poli(alcohol vinílico) y un poli(etilenglicol).

El invento se basó en la misión de poner a disposición un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas que, al contrario que dispersiones poliméricas estabilizadas con poli(alcoholes vinílicos), conduzca a unos productos, que incluso en el caso de un prolongado período de tiempo de permanencia se distinguen por su constancia de la viscosidad. Además de esto, los productos deberían tener una estrecha distribución de tamaños de partículas (tamaño medio de partículas $D_v \leq 1 \mu m$), y deberían obtenerse dispersiones estables (con evitación de la formación de materiales coagulados y de la formación de residuos de tamizado).

Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas, exentas de poli(alcoholes vinílicos), mediante una polimerización por radicales de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso, que está caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un sistema de estabilizadores, que contiene

a) uno o varios poli(óxidos de alquileo) con unidades estructurales iguales o diferentes, tomadas entre el conjunto que comprende $-(CH_2)_n-O-$ con $n = 2$ a 4 , $-CH_2-CHR-O-$ con $R =$ alquilo de C_1 a C_{15} , $-CH_2-CHOR'-O-$ con $R' = H$, alquilo de C_1 a C_{15} , que en el caso de copolímeros de óxidos de alquileo contienen las unidades de óxidos de alquileo en una distribución estadística, y con grupos extremos R'' iguales o diferentes, tomados entre el conjunto que comprende un grupo H , OH , un grupo alquilo y un grupo O -alquilo, pudiendo el radical alquilo estar sin ramificar o ramificado y siendo un radical alquilo de C_1 a C_4 , y

b) uno o varios copolímeros de bloques a base de por lo menos dos diferentes óxidos de alquileo que tienen de 2 a 4 átomos de C .

Preferiblemente, R es un radical alquilo de C_1 a C_4 ; preferiblemente R' es H , alquilo de C_1 a C_4 ; preferiblemente R'' es un radical tomado entre el conjunto que comprende un grupo H , OH , un grupo alquilo y un grupo O -alquilo, pudiendo el radical alquilo o el radical alcoxi estar sin ramificar o ramificados y conteniendo un radical de C_1 a C_4 .

Se prefieren poli(óxidos de alquileo) a) con las unidades estructurales $-(CH_2)_n-O-$ con $n =$ de 2 a 4, que contienen grupos extremos iguales o diferentes, tomados entre el conjunto que comprende un grupo H , OH , CH_3 , CH_3O , C_2H_5 o C_2H_5O . Se prefieren de manera especial poli(etilenglicoles) (PEO), poli(propilenglicoles) (PPO), así como copolímeros que contienen unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno distribuidas estadísticamente. Se prefieren en sumo grado poli(etilenglicoles) (PEO) y poli(propilenglicoles) (PPO) con grupos extremos OH . El peso molecular medio numérico M_n de los poli(óxidos de alquileo) es de 100 a 100.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 a 50.000 g/mol. Por lo general se emplea de 0,1 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,5 a 5 % en peso de un poli(alquilenglicol), en cada caso referido al peso total de los monómeros.

Como grupos extremos R'' han de entenderse aquellos que se encuentran situados en los extremos de la cadena de un poli(óxido de alquileo):

$R''[-(CH_2)_n-O]_m-R''$ o $R''[-(CH_2)-CHR-O]_m-R''$ o

$R''[-(CH_2)-CHOR'-O]_m-R''$.

Apropiados emulsionantes no iónicos b) son copolímeros de bloques a base de por lo menos dos diferentes óxidos de alquileo que tienen de 2 a 4 átomos de C. Se pueden emplear también mezclas de los mencionados emulsionantes b). Por lo general se emplea de 0,5 a 10 % en peso, de manera preferida de 1 a 5 % en peso, de un emulsionante no iónico b), en cada caso referido al peso total de los monómeros.

Apropiados monómeros etilénicamente insaturados son los tomados entre el conjunto que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquil-carboxílicos sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de C, ésteres con ácido metacrílico y ésteres con ácido acrílico de alcoholes que tienen de 1 a 15 átomos de C, compuestos vinil-aromáticos, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo.

Apropiados ésteres vinílicos son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de C. Ésteres vinílicos preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metil-vinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en α que tienen de 5 a 13 átomos de C, por ejemplo VeoVa9® o VeoVa10® (nombres comerciales de la entidad Shell). Se prefiere especialmente el acetato de vinilo, y es sumamente preferida una combinación de acetato de vinilo con ácidos monocarboxílicos ramificados en α que tienen de 5 a 11 átomos de C, tales como VeoVa9® o VeoVa10®.

Monómeros apropiados tomados entre el conjunto de los ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico son ésteres de alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de C. Preferidos ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, metacrilato de n- iso- y t-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y acrilato de norbornilo. Se prefieren especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y acrilato de norbornilo.

Dienos apropiados son 1,3-butadieno e isopreno. Ejemplos de olefinas copolimerizables son eteno y propeno. Como compuestos vinil-aromáticos se pueden copolimerizar estireno y vinil-tolueno. Entre el conjunto de los halogenuros de vinilo se emplean usualmente cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o fluoruro de vinilo, preferiblemente cloruro de vinilo.

Eventualmente se puede copolimerizar además de 0,05 a 30 % en peso de monómeros auxiliares, referido al peso total de los monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos de monómeros auxiliares son ácidos mono- y di-carboxílicos etilénicamente insaturados o sus sales, preferiblemente ácido crotonico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente acrilamida y acrilonitrilo; mono- y di-ésteres de ácido fumárico y de ácido maleico, tales como los ésteres dietílico y diisopropílico, así como anhídrido de ácido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y respectivamente sus sales, preferiblemente ácido vinil-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico. Como monómeros auxiliares se adecuan también monómeros catiónicos, tales como cloruro de dialil-dimetil-amonio (DADMAC), cloruro de 3-trimetilamonio-propil-(met)acrilamida (MAPTAC) y cloruro de 2-trimetilamonio-etilo-(met)acrilato. Además se adecuan éteres vinílicos, vinil-cetonas, y otros compuestos vinil-aromáticos que también pueden poseer heteroátomos.

Apropiados monómeros auxiliares son también silanos y respectivamente mercapto-silanos polimerizables. Se prefieren γ -acril- y respectivamente γ -metacril-oxipropil-tri(alcoxi)silanos, α -metacriloximetil-tri(alcoxi)silanos, γ -metacriloxipropil-metil-di(alcoxi)silanos, vinil-alquil-di(alcoxi)silanos y vinil-tri(alcoxi)silanos, pudiéndose emplear como grupos alcoxi, por ejemplo, radicales metoxi, etoxi, metoxietileno, etoxietileno, metoxi-propilenglicol-éteres y respectivamente etoxi-propilenglicol-éteres. Ejemplos de éstos son vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-tripropoxi-silano, vinil-triisopropoxi-silano, vinil-tris-(1-metoxi)-isopropoxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-triacetoxi-silano, 3-metacriloxipropil-trimetoxi-silano, 3-metacriloxipropil-metil-dimetoxisilano, metacriloximetil-trimetoxi-silano, 3-metacriloxipropil-tris(2-metoxi-etoxi)-silano, vinil-tricloro-silano, vinil-metil-dicloro-silano, viniltris-(2-metoxi-etoxi)-silano, trisacetoxi-vinil-silano, 3-(trietoxi-silil)-propil-(anhídrido de ácido succínico)-silano. Se prefieren también (3-mercapto-propil)-trietoxi-silano, (3-mercapto-propil)-dimetoxi-silano y (3-mercapto-propil)-metil-dimetoxi-silano.

Otros ejemplos son (met)acrilatos funcionalizados, en particular con funciones epoxi, tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil-glicidil-éter, vinil-glicidil-éter, o con funciones hidroxialquilo, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, o (met)acrilatos de aminoalquilo sustituidos o sin sustituir, o monómeros cíclicos tales como N-vinil-pirrolidona.

Son apropiados adicionalmente también macrómeros de siliconas polimerizables, que tienen por lo menos un grupo insaturado, tales como poli(dialquilsiloxanos) lineales o ramificados con un radical alquilo de C_1 a C_6 y con una longitud de cadena de 10 a 1.000, preferiblemente de 50 a 500 unidades de $SiO(C_nH_{2n+1})_2$, que contienen uno o dos grupos polimerizables terminales, o uno o varios grupos polimerizables situados dentro de la cadena (grupos funcionales). Ejemplos de ellos son poli(dialquilsiloxanos) con uno o dos grupos vinilo, acriloxialquilo, metacriloxialquilo o mercaptoalquilo, pudiendo los grupos alquilo ser iguales o diferentes, y contener de 1 a 6 átomos de C. Se prefieren α,ω -divinil-poli(dimetil-siloxanos),

5 α,ω -di-(3-aciloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos), α,ω -di(3-metacriloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos), α -monovinil-poli(dimetil-siloxanos), α -mono-(3-aciloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos), α -mono-(3-metacriloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos), así como siliconas con grupos transferidores de cadenas, tales como α -mono(3-mercapto-propil)-poli(dimetil-siloxanos) o α,ω -di-(3-mercapto-propil)-poli(dimetilsiloxanos). Son apropiados también macrómeros de siliconas polimerizables, tal como se describen en el documento EP-A-614924.

10 Otros ejemplos son comonómeros previamente reticulables, tales como comonómeros múltiples veces insaturados etilénicamente, por ejemplo adipato de divinilo, divinil-benceno, maleato de dialilo, metacrilato de alilo, diacrilato de butanodiol o cianurato de trialilo, o comonómeros reticulables posteriormente, por ejemplo ácido archilamido-glicólico (AGA), éster metílico de ácido metilacrilamido-glicólico (MAGME), N-metilol-acrilamida (NMA), N-metilol-metacrilamida, N-metilol-carbamato de alilo, alquil-éteres tales como el isobutoxi-éter, o ésteres de la N-metilol-acrilamida, de la N-metilol-metacrilamida y del N-metilol-carbamato de alilo.

Se prefieren las composiciones de copolímeros seguidamente mencionadas, que pueden contener eventualmente además los mencionados monómeros auxiliares:

polímeros de acetato de vinilo;

15 copolímeros de ésteres vinílicos, de acetato de vinilo con otros ésteres vinílicos tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, ésteres vinílicos de ácido 2-etil-hexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en alfa, en particular ésteres vinílicos de ácidos versáticos (VeoVa9[®], VeoVa10[®]);

20 copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, tales como copolímeros de acetato de vinilo y etileno, que eventualmente pueden contener todavía otros ésteres vinílicos tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, éster vinílico de ácido 2-etil-hexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en alfa, en particular ésteres vinílicos de ácidos versáticos (VeoVa9[®], VeoVa10[®]), o diésteres de ácido málico o ácido maleico;

25 copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, tales como copolímeros de acetato de vinilo y etileno, que eventualmente pueden contener todavía otros ésteres vinílicos tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, éster vinílico de ácido 2-etil-hexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en alfa, en particular ésteres vinílicos de ácidos versáticos (VeoVa9[®], VeoVa10[®]) y por lo menos un macrómero de silicona polimerizable;

copolímeros de ésteres vinílicos, etileno y cloruro de vinilo, estando contenidos como ésteres vinílicos, de manera preferida, acetato de vinilo y/o propionato de vinilo y/o uno o varios ésteres vinílicos copolimerizables tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, éster vinílico de ácido 2-etil-hexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en alfa, en particular ésteres vinílicos de ácidos versáticos (VeoVa9[®], VeoVa10[®]);

30 copolímeros de ésteres vinílicos y ésteres de ácido acrílico con acetato de vinilo y/o laurato de vinilo y/o ésteres vinílicos de ácidos versáticos y ésteres de ácido acrílico, en particular acrilato de butilo o acrilato de 2-etil-hexilo, que eventualmente contienen todavía etileno;

copolímeros de ésteres de ácido acrílico con acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etil-hexilo;

35 copolímeros de metacrilato de metilo con acrilato de butilo y/o acrilato de 2-etil-hexilo, y/o 1,3-butadieno; copolímeros de estireno y 1,3-butadieno y copolímeros de estireno y ésteres de ácido (met)acrílico, tales como los de estireno y acrilato de butilo, de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo, o de estireno y acrilato de 2-etil-hexilo, pudiéndose emplear como acrilato de butilo un acrilato de n-, iso- o terc.-butilo.

40 Se prefieren en sumo grado copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, tales como copolímeros de acetato de vinilo y etileno, así como copolímeros de acetato de vinilo y etileno y ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en α con 9 ó 10 átomos de C (VeoVa9[®], VeoVa10[®]) y en particular copolímeros de acetato de vinilo, etileno y ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en α con 9 ó 10 átomos de C (VeoVa9[®], VeoVa10[®]) con macrómeros de siliconas copolimerizables; con una proporción de etileno de preferiblemente 2 a 30 % en peso, que eventualmente pueden contener adicionalmente todavía ciertas proporciones de monómeros auxiliares en las cantidades indicadas.

45 Los monómeros etilénicamente insaturados se escogen en tal caso de manera preferida de forma tal que resulten dispersiones acuosas de copolímeros y redispersiones acuosas de los polvos de copolímeros con una temperatura de transición vítrea Tg de -50°C a +50°C. La temperatura de transición vítrea Tg de los polímeros se puede determinar de una manera conocida mediante calorimetría de barrido diferencial (del inglés Differential Scanning Calorimetry = DSC). La Tg se puede calcular previamente de un modo aproximado también mediante la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3 página 123 (1956) se realiza que: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, representando x_n la fracción de masa (% en peso/100) del monómero n , y siendo T_{gn} la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n . Los valores de Tg para homopolímeros se exponen en el manual Polymer Handbook 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

- Las dispersiones se preparan mediante una polimerización por radicales en un medio acuoso, preferiblemente una polimerización en emulsión. La polimerización se lleva a cabo usualmente en un intervalo de temperaturas de 20°C a 100°C, en particular entre 40°C y 80°C. La iniciación se efectúa mediante los agentes habituales formadores de radicales, que se emplean preferiblemente en unas proporciones de 0,01 a 5,0 % en peso, referidas al peso total de los monómeros. Como agentes iniciadores se utilizan preferiblemente peróxidos orgánicos tales como peroxo-disulfato de amonio, sodio o potasio, o peróxido de hidrógeno, o bien a solas o en combinación con agentes de reducción tales como sulfito de sodio, hidrógeno-sulfito de sodio, formaldehído-sulfoxilato de sodio o ácido ascórbico. Se pueden emplear también peróxidos orgánicos solubles en agua, por ejemplo hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, usualmente en combinación con agentes de reducción o, sin embargo, también compuestos azoicos solubles en agua.
- En el caso de la copolimerización con monómeros gaseosos, tales como etileno y cloruro de vinilo, se trabaja bajo presión, por lo general entre 1 y 100 bares absolutos.
- Para la regulación del peso molecular se pueden emplear sustancias que regulan durante la polimerización. En el caso de que se empleen agentes reguladores, éstos se emplean usualmente en unas proporciones comprendidas entre 0,01 y 5,0 % en peso, referidas a los monómeros que se han de polimerizar, y se dosifican por separado o también mezclados previamente con componentes de la reacción. Ejemplos de tales sustancias son n-dodecil-mercaptano, terc.-dodecil-mercaptano, ácido mercapto-propiónico, éster metílico de ácido mercapto-propiónico, isopropanol y acetaldehído.
- Para la estabilización de la dispersión, se pueden utilizar eventualmente de modo adicional otros emulsionantes aniónicos. Apropriados emulsionantes aniónicos son, por ejemplo, alquil-sulfatos, alquil-sulfonatos, alquilaril-sulfatos, así como sulfatos o fosfatos de productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes alquílicos lineales o ramificados y con 3 a 25 unidades de EO (óxido de etileno), alquil-fenoles, y mono- o di-ésteres del ácido sulfosuccínico. Caso de que se emplee un emulsionante aniónico adicional, su proporción es por lo menos de 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de los monómeros empleados.
- La polimerización se puede llevar a cabo de una manera independiente del procedimiento de polimerización con o sin utilización de látices, mediando disposición previa de todos o individuales componentes de la mezcla de reacción, o mediando disposición previa parcial y adición dosificada posterior de o de los componente(s) individual(es) de la mezcla de reacción, o según el procedimiento de adición dosificada sin disposición previa. Los comonómeros y eventualmente los monómeros auxiliares se pueden disponer previamente en su totalidad para la preparación de la dispersión (procedimiento discontinuo), o se dispone previamente una parte de los monómeros y se añade dosificadamente el resto (procedimiento semi-discontinuo).
- Los poli(óxidos de alquileo) a) y los emulsionantes b) se pueden disponer previamente para la preparación de la dispersión, o se pueden añadir dosificadamente, o se dispone previamente una parte y el resto se añade dosificadamente. En tal caso, las mencionadas sustancias se pueden añadir dosificadamente también a solas o en forma de una emulsión previa con los comonómeros.
- En el caso de la copolimerización de monómeros gaseosos, tales como etileno, la cantidad deseada se introduce mediante el ajuste de una determinada presión. La presión, con la que se introduce el monómero gaseoso, se puede ajustar inicialmente a un determinado valor y se puede descomponer durante la polimerización, o la presión se mantiene constante durante toda la polimerización. Es preferida esta última forma de realización.
- Después de haberse terminado la polimerización, con el fin de eliminar los monómeros restantes, se puede polimerizar posteriormente con aplicación de métodos conocidos, por ejemplo mediante una polimerización posterior utilizada con un catalizador de tipo redox. Los monómeros restantes volátiles, y otros componentes no acuosos y volátiles de la dispersión, se pueden eliminar también mediante una destilación, preferiblemente bajo presión reducida, y eventualmente conduciendo a través o por encima de ellos gases de arrastre inertes, tales como aire, nitrógeno o vapor de agua.
- Las dispersiones acuosas, obtenibles de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, tienen un contenido de materiales sólidos de 25 a 70 % en peso, preferiblemente de 45 a 65 % en peso.
- Para la producción de polvos poliméricos redispersables en agua, las dispersiones acuosas, eventualmente después de haber añadido coloides protectores como agentes coadyuvantes de atomización, se secan, por ejemplo mediante desecación en capa turbulenta, desecación por congelación (liofilización) o desecación por atomización. Preferiblemente, las dispersiones se secan por atomización. La desecación por atomización se efectúa en tal caso en usuales instalaciones de desecación por atomización, pudiendo efectuarse la atomización mediante boquillas para un solo material, para dos o más materiales, o con un disco rotatorio. La temperatura de salida se escoge por lo general en el intervalo de 45°C a 120°C, de manera preferida de 60°C a 90°C, según sean la instalación, la Tg de la resina y el deseado grado de desecación.
- Por regla general, el agente auxiliar de atomización se emplea en una proporción total de 3 a 30 % en peso, referida a los componentes poliméricos de la dispersión. Apropriados agentes coadyuvantes de atomización son poli(alcoholes vinílicos); poli(vinil-acetales); poli(vinil-pirrolidonas); polisacáridos en una forma soluble en agua, tales como almidones (amilosa y

amilopectina), celulosas y sus derivados carboxi-metílicos, metílicos, hidroxi-etílicos e hidroxi-propílicos; proteínas tales como caseína o un caseinato, proteínas de soja, gelatinas; lignina-sulfonatos; polímeros sintéticos tales como un poli(ácido(met)acrílico), copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonómeros con funciones carboxilo, poli((met)acrilamida), poli(ácidos vinil-sulfónicos) y sus copolímeros solubles en agua; formaldehído-sulfonatos de melamina, formaldehído-sulfonatos de naftaleno, copolímeros de estireno y ácido maleico o de vinil-éteres y ácido maleico.

Al realizar la atomización se ha manifestado como favorable en muchos casos un contenido de hasta 1,5 % en peso de un agente antiespumante, referido al polímero de base. Con el fin de mejorar la estabilidad frente al apelmazamiento, el polímero obtenido se puede proveer de un agente antiapelmazante (agente antiaglomerante) de manera preferida hasta en un 30 %, referido al peso total de los componentes poliméricos. Ejemplos de agentes antiapelmazantes son carbonato de Ca o bien Mg, talco, yeso, ácido silícico, caolines y silicatos.

Las dispersiones poliméricas acuosas, exentas de poli(alcoholes vinílicos), con la combinación de estabilizadores de acuerdo con el invento se distinguen por una constancia de la viscosidad, por un comportamiento reológico totalmente nuevo, por una alta estabilidad y por una distribución muy ventajosa de tamaños de partículas. La causa de esto es evidentemente un efecto sinérgico del componente poli(óxido de alqueno) a) con el componente emulsionante no iónico b).

Los polímeros en forma de sus dispersiones acuosas y en forma de polvos redispersables en agua son apropiados para la utilización en agentes adhesivos y agentes de revestimiento, para la consolidación de fibras u otros materiales en forma de partículas, por ejemplo para el sector textil. Son apropiados también como agentes de modificación y como agentes de hidrofugación. Ellos se pueden emplear, en particular en el caso de la polimerización de compuestos de silicio, además en el sector de los pulimentos, y en la cosmética, p.ej. en el sector del cuidado de los cabellos. Además, ellos son apropiados como agentes aglutinantes en agentes adhesivos y agentes de revestimiento, también como revestimiento protector p.ej. para metales, láminas, madera, o el revestimiento desprendible (del inglés release) p.ej. para el tratamiento del papel.

Son especialmente apropiados como agentes aglutinantes para agentes de pintura, adhesivos y de revestimiento en el sector de la construcción. Por ejemplo, en productos químicos de construcción, eventualmente en unión con agentes aglutinantes que fraguan hidráulicamente, tales como cementos (cemento Portland, cemento de aluminato, cemento de trass, cemento metalúrgico, cemento de magnesio o cemento de fosfato), yeso y vidrio soluble, para la producción de adhesivos para construcción, en particular adhesivos para baldosas y adhesivos para la protección plena contra el calor, revoques, masas de emplastecido, masas de emplastecido para pavimentos, masas de igualación, lodos o suspensiones de estanqueidad, morteros para juntas y pinturas, y en particular para la utilización en pinturas en dispersión de materiales sintéticos pobres en emisiones y revoques en dispersión de materiales sintéticos pobres en emisiones, tanto para el sector de interiores como para el sector de exteriores.

Los siguientes Ejemplos sirven para explicar adicionalmente el invento, sin restringir a éste de ninguna de las maneras.

Preparación de las dispersiones poliméricas:

Materias primas:

Genapol X 150:

Alcohol isotridecílico etoxilado, con un grado de etoxilación de 15.

PEG:

poli(etilenglicol). El número indica el peso molecular medio numérico Mn en g/mol.

Mersolato:

Alquil-sulfonato de Na con 12 a 14 átomos de C en el radical alquilo.

Airvol V513:

Un poli(alcohol vinílico) usual en el comercio (de Air Products & Chemicals) con una viscosidad de aproximadamente 14 mPas (a 20°C, de una solución al 4 %, medida según Höppler) y con un índice de saponificación de 140 (mg de KOH/g de polímero) (grado de hidrólisis 88 % en moles).

Poli(alcohol vinílico) W25/140:

Poli(alcohol vinílico) con una viscosidad de aproximadamente 25 mPas (a 20°C, de una solución al 4 %, medida según Höppler) y con un índice de saponificación de 140 (mg de KOH/g de polímero) (grado de hidrólisis 88 % en moles).

Genapol PF80:

Copolímero de bloques de OE-OP con 80 % de OE.

Mezcla de PDMS (Wacker Dehesive® 929):

Mezcla de tres poli(dimetilsiloxanos) con aproximadamente 100 unidades de SiOMe₂, que contiene 5 % en peso de un poli(dimetilsiloxano) sin funcionalizar, 20 % en peso de un poli(dimetilsiloxano) con funciones monovinilo en α y 75 % en peso de un poli(dimetilsiloxano) con funciones divinilo en α,ω.

Ejemplo 1:

En un autoclave a presión con una capacidad de 19 litros, se dispusieron previamente 2,49 kg de agua, 465,15 g de PEG 35000 (poli(etilenglicol); solución al 20 %; Mn = 35.000 g/mol), 205,81 g de Genapol X 150 (solución acuosa al 40 %), 151,86 g de Mersolato (solución acuosa al 30 %), 65,86 g de vinil-sulfonato de sodio (al 25 % en agua), 617,44 g de acetato de vinilo, 164,65 g de una mezcla de PDMS y 617,44 g de VeoVa 10. Con ácido fórmico al 10 % se ajustó a un pH = 5. Además, se añadieron 9,7 ml de Trilon B (EDTA; solución acuosa al 2 %) y 30,6 ml de sulfato de hierro y amonio (solución al 1 %). El recipiente se calentó a 70°C y se añadieron a presión 15 bar de etileno. Tan pronto como el reactor se encontraba en el equilibrio térmico, se introdujo una solución al 5,41 % de peroxo-disulfato de amonio (solución de APS) con 68 g por hora y una solución al 4,16 % de sulfito de sodio con 85 g por hora. 25 minutos más tarde, se comenzó a añadir dosificadamente una mezcla de 5,80 g de acetato de vinilo, 1,00 kg de VeoVa 10 y 42,00 g de vinil-trimetoxi-silano (Wacker Silan XL 10) con un caudal de 1.181 g por hora (adición dosificada de monómeros).

Simultáneamente se introdujo una adición dosificada de emulsionante con un rendimiento de adición dosificada de 449 g por hora. La adición dosificada del emulsionante contenía 823,25 g de agua y 1,65 kg de Genapol PF 80 (solución acuosa al 20 %). El tiempo total de adición dosificada para la adición dosificada de los monómeros se extendió a 5,8 horas y la adición dosificada de emulsionante se añadió dosificadamente en 5,5 horas.

20 min después del comienzo de la reacción se redujeron la adición dosificada de APS a 42,2 g por hora y la adición dosificada de sulfito de Na a 52,7 g por hora.

30 minutos después del final de la adición dosificada de emulsionante se introdujo la "adición dosificada de GMA". Composición de la "adición dosificada de GMA":

164,65 g de acetato de vinilo, 24,70 g de VeoVa 10 y 49,4 g de metacrilato de glicidilo. El tiempo de adición dosificada fue de 30 minutos (caudal: 478 g por hora). Después del final de la "adición dosificada de GMA" se prosiguió la adición dosificada de APS y de sulfito de Na todavía durante 1 hora. Después de la descompresión, la dispersión se trató con vapor de agua ("se separó de materiales volátiles") para la minimización de la cantidad de monómero restante y a continuación se conservó con Hydrol W.

Análisis de la dispersión:

Contenido de materiales sólidos: 57,7 %, valor del pH: 5,0; Viscosidad Brookfield 20 (husillo 4): 1.780 mPas; MFT (temperatura mínima de formación de película): 3°C; temperatura de transición vítrea Tg: 9,1°C; tamaño medio de partículas: 242,3 nm (nanoclasificador); Coulter: Dn 0,111 µm (tamaño medio de partículas, media numérica); Dv 0,287 µm (tamaño medio de partículas, media en volumen); superficie específica 27,8 m²/g de la dispersión polimérica.

Ejemplo 2:

Como en el Ejemplo 1, pero con poli(etilenglicol) 8000 (en la carga previa)

Análisis de la dispersión:

Contenido de materiales sólidos: 59,7 %, valor del pH: 5,5; viscosidad Brookfield 20 (husillo 6): 4.200 mPas; MFT: 2°C; temperatura de transición vítrea Tg: 10,1°C; tamaño medio de partículas: 222,0 nm (nanoclasificador); Coulter: Dn 0,099 µm; Dv 0,243 µm; superficie específica 33,4 m²/g de dispersión polimérica.

Ejemplo comparativo 3:

En un autoclave a presión con una capacidad de 572 litros se dispusieron previamente 94,88 kg de agua, 31,15 kg de Airvol V513 (poli(alcohol vinílico); solución al 10 %), 6,75 kg de Genapol X 150 (solución acuosa al 40 %), 3,87 kg de Mersolato (solución acuosa al 40 %), 2,16 kg de vinil-sulfonato de sodio (al 25 % en agua), 20,26 kg de acetato de vinilo, 5,40 kg de una mezcla de PDMS y 20,26 kg de VeoVa 10. Con un ácido fórmico al 10 % se ajustó a un pH = 5. Además se añadieron 314 ml de Trilon B (EDTA; solución acuosa al 2 %) y 991 ml de sulfato de hierro y amonio (solución al 1 %). El recipiente se calentó a 70°C y se añadieron a presión 13 bar del etileno. Tan pronto como el reactor se encontraba en el equilibrio térmico, se introdujo una solución al 10,0 % de peroxodisulfato de amonio (solución de APS) con 1.023 g por hora y una solución al 5,05 % de sulfito de sodio con 1.976 g por hora. 25 minutos más tarde se comenzó a añadir dosificadamente una mezcla de

187,77 kg de acetato de vinilo, 32,96 kg de VeoVa 10 y 1,38 kg de vinil-trimetoxi-silano (Wacker Silan XL 10) con un caudal de 38,3 kg por hora (adición dosificada de monómeros).

5 Al mismo tiempo se introdujo una adición dosificada de emulsionante con un rendimiento de adición dosificada de 10,24 kg por hora. La adición dosificada de emulsionante contenía 56,29 kg de Genapol PF 80 (solución acuosa al 20 %). El tiempo total de adición dosificada para la adición dosificada de monómeros fue de 5,8 horas y para la adición dosificada de emulsionante fue de 5,5 horas.

15 min después del comienzo de la reacción se redujo la adición dosificada de APS a 636 g por hora, y la adición dosificada de sulfito de Na a 1.226 g por hora.

10 30 minutos después del final de la adición dosificada de emulsionante se introdujo la "adición dosificada de GMA". Composición de la "adición dosificada de GMA": 5,40 kg de acetato de vinilo, 810,52 g de VeoVa 10 y 1,62 kg de metacrilato de glicidilo. El tiempo de adición dosificada fue de 30 minutos (caudal: 15,68 kg por hora). Después del final de la "adición dosificada de GMA" se prosiguieron todavía durante 1 hora la adición dosificada de APS y la de sulfito de Na. Después de la descompresión, la dispersión se trató con vapor de agua ("se separó de materiales volátiles") para la minimización del monómero restante y a continuación se conservó con Hydrol W.

15 Análisis de la dispersión:

Contenido de materiales sólidos: 59,8 %, valor del pH: 5,3; Viscosidad Brookfield 20 (husillo 6): 8.000 mPas; MFT: 5°C; temperatura de transición vítrea Tg: 11,5°C; tamaño medio de partículas: 304,1 nm (nanoclasificador); Coulter: Dn 0,207 µm; Dv 0,826 µm; superficie específica 18,9 m²/g de dispersión polimérica.

Ejemplo comparativo 4:

20 Como el Ejemplo comparativo 3 pero con el poli(alcohol vinílico) W 25/140 en vez de Airvol V513.

Análisis de la dispersión:

Contenido de materiales sólidos: 58,8 %, valor del pH: 5,1; viscosidad Brookfield 20 (husillo 5): 3.820 mPas; MFT: 5°C; temperatura de transición vítrea Tg: 11,4°C; tamaño medio de partículas: 312,3 nm (nanoclasificador); Coulter: Dn 0,124 µm; Dv 0,782 µm; superficie específica 20,2 m²/g de dispersión polimérica.

25 **Recopilación de los resultados de análisis con las dispersiones:**

Se puede reconocer manifiestamente que en el caso de emplearse PEG en comparación con las dispersiones estabilizadas con PVAL, por lo demás con los mismos emulsionantes, la distribución de tamaños de partículas (TGV de Teilchen Grössen Verteilung) se desplaza hacia valores más bajos. Por consiguiente, con PEG se obtuvieron unas dispersiones muy estables con una ventajosa distribución de tamaños de partículas. En ninguno de los casos se observaron una formación de materiales coagulados ni la formación de un residuo de tamizado digno de mención. La viscosidad se puede hacer variar dentro de un amplio intervalo por medio del peso molecular del poli(alcohol vinílico) así como mediante el sistema de emulsionante que se utiliza.

30 **Ensayo técnico de aplicaciones:**

35 En los casos de las dispersiones procedentes de los Ejemplos 1 y 2 y de los Ejemplos comparativos V3 y V4 se determinó la variación en el tiempo de la viscosidad. Las mediciones se efectuaron de acuerdo con el método de Brookfield a 20 revoluciones por minuto (20 rpm). Dependiendo de la viscosidad pasaron a emplearse los husillos 4, 5 y 6. La Tabla 1 muestra los valores para la viscosidad según Brookfield 20 (BF 20) después de un período de tiempo de almacenamiento de 8 semanas a la temperatura ambiente (20°C). Se comparan con esto los valores iniciales de la viscosidad que se determinaron poco después de la preparación de las dispersiones. La modificación de la viscosidad se indicó en tanto por ciento - referido al valor inicial -. Se puede hablar de una constancia de la viscosidad cuando la modificación se desarrolla, en el marco de la exactitud de medición, a +/- 20 %.

40 De la Tabla 1 se pueden deducir lo siguiente:

45 Las dispersiones estabilizadas con un poli(alcohol vinílico) tienen tendencia a que su viscosidad aumente en el curso del tiempo después del almacenamiento (Ejemplos comparativos V3 y V4). La acumulación de viscosidad puede transcurrir en este caso hasta muy por encima de 100 % (Ejemplos comparativos V3 y V4). Finalmente, los Ejemplos 1 y 2 demuestran que con un sistema estabilizador - que consiste en un poli(óxido de etileno) y en emulsionantes no iónicos - se alcanza una constancia de la viscosidad. Por consiguiente, este sistema se recomienda óptimamente para la estabilización de polímeros en emulsión. Junto a la constancia de la viscosidad, se han de mencionar en este contexto además una ventajosa distribución de los tamaños de partículas, ninguna formación de materiales coagulados y una estabilidad muy alta de las dispersiones.

Tabla 1:

Ejemplo	Viscosidad BF 20 [mPas] inicialmente	Viscosidad BF 20 [mPas] 8 semanas	Modificación en %
1	1.780	1.530	- 14,0
2	4.200	4.150	- 1,2
V3	8.000	17.000	+ 112,5
V4	3.820	11.000	+ 188,0

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas, exentas de poli(alcoholes vinílicos), mediante polimerización por radicales de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un sistema de estabilizadores, que contiene
 - 5 a) uno o varios poli(óxidos de alquilenos) con unidades estructurales iguales o diferentes, tomadas entre el conjunto que comprende $-(CH_2)_n-O-$ con $n = 2$ a 4 , $-CH_2-CHR-O-$ con $R =$ alquilo de C_1 a C_{15} , $-CH_2-CHOR'-O-$ con $R' = H$, alquilo de C_1 a C_{15} , que en el caso de copolímeros de óxidos de alquilenos contienen las unidades de óxidos de alquilenos en una distribución estadística, y con grupos extremos R'' iguales o diferentes, tomados entre el conjunto que comprende un grupo H , OH , un grupo alquilo y un grupo O -alquilo, pudiendo el radical alquilo estar sin ramificar o ramificado y siendo un radical alquilo de C_1 a C_4 , y
 - 10 b) uno o varios copolímeros de bloques a base de por lo menos dos diferentes óxidos de alquilenos que tienen de 2 a 4 átomos de C .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como poli(óxidos de alquilenos) se utilizan los que contienen las unidades estructurales $-(CH_2)_n-O$ con $n = 2$ a 4 , que contienen grupos extremos iguales o diferentes, tomados entre el conjunto que comprende los grupos H , OH , CH_3 , CH_3O , C_2H_5 y C_2H_5O .
 - 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como poli(óxidos de alquilenos) se utilizan los tomados entre el conjunto que comprende poli(etilenglicoles) (PEO), poli(propilenglicoles) (PPO) así como copolímeros que contienen unidades de óxido de etileno y óxido de propileno, distribuidas estadísticamente.
 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el peso molecular medio numérico M_n de los poli(óxidos de alquilenos) es de 100 a 100.000 g/mol.
 - 20 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea de $0,1$ a 10 % en peso de un poli(alquilenglicol), en cada caso referido al peso total de los monómeros.
 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea de $0,5$ a 10 % en peso de un emulsionante no iónico b), referido al peso total de los monómeros.
 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como monómeros etilénicamente insaturados se emplean los que tomados del conjunto que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquil-carboxílicos sin ramificar o ramificados con 1 a 15 átomos de C , ésteres de ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C , compuestos vinil-aromáticos, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo.
 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque además se copolimerizan todavía de $0,05$ a 30 % en peso de monómeros auxiliares, referido al peso total de los monómeros etilénicamente insaturados.
 - 30 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque como monómeros auxiliares se copolimerizan uno o varios tomados entre el conjunto que comprende ácidos mono- y di-carboxílicos etilénicamente insaturados, silanos polimerizables y mercapto-silanos polimerizables, (met)acrilatos con funciones epoxi y macrómeros de siliconas polimerizables con por lo menos un grupo insaturado.
 10. Utilización de los copolímeros obtenibles de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 en forma de sus dispersiones acuosas y de polvos redispersables en agua, en agentes adhesivos y agentes de revestimiento, para la consolidación de fibras u otros materiales en forma de partículas.
 - 35 11. Utilización de los copolímeros obtenibles de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, en forma de sus dispersiones acuosas y de sus polvos redispersables en agua, como agentes de modificación, como agentes de hidrofugación, como revestimiento protector o como revestimiento desprendible.
 - 40 12. Utilización de los copolímeros obtenibles de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, en forma de sus dispersiones acuosas y de polvos redispersables en agua, como agentes aglutinantes para agentes de pintura, adhesivos y de revestimiento en el sector de la construcción.