



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 285 470**

51 Int. Cl.:
C08F 291/00 (2006.01)
C08F 295/00 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04739590 .0**
86 Fecha de presentación : **04.06.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1636282**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros.**

30 Prioridad: **06.06.2003 DE 103 26 127**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Schmid, Markus;
Chowdhry, Mubarik, Mahmood;
Distler, Dieter y
Leyrer, Reinhold, J.**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 285 470 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 obtención de una dispersión acuosa de polímeros.

5 El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros mediante polimerización de, al menos, un monómero etilénicamente insaturado B en medio acuoso en presencia de partículas de, al menos, un polímero A (partículas polímeras A) y de, al menos, un agente dispersante, caracterizado porque la polimerización de, al menos, un monómero B etilénicamente insaturado se lleva a cabo en presencia de partículas polímeras A con un diámetro de las partículas, promedio en peso, ≥ 1 nm, obteniéndose el polímero A bien

- 10 a) mediante una polimerización iniciada con, al menos, un iniciador por medio de radicales o
- b) por medio de una polimerización iniciada con, al menos, un complejo de metal de transición
- 15 de, al menos, un monómero A etilénicamente insaturado (monómero A)
- y la polimerización de, al menos, un monómero B etilénicamente insaturado (monómero B) se inicia
- i) en el caso a) por, al menos, un complejo de metal de transición y
- 20 ii) en el caso b) por, al menos, un iniciador por medio de radicales.

Las dispersiones acuosas de polímeros, obtenibles según el procedimiento, de acuerdo con la invención, pueden emplearse como agentes aglutinantes en pegamentos, como masas sellantes, como masas de revoque de materiales sintéticos, como masas para el estucado del papel, como pinturas, para la fabricación de telas no tejidas, así como para la modificación de los agentes aglutinantes minerales o de otros materiales sintéticos. Existen posibilidades de aplicación similares también para los polvos polímeros que pueden ser obtenidos a partir de las dispersiones acuosas de polímeros.

30 Las dispersiones acuosas de polímeros (látices) son conocidas en general. Se trata de sistemas fluidos, que contienen como fase dispersa en el medio acuoso de dispersión madejas de polímeros (denominadas partículas polímeras) constituidas por varias cadenas polímeras entrelazadas entre sí, en distribución dispersa. El diámetro, promedio en peso, de las partículas polímeras se encuentra comprendido frecuentemente en el intervalo desde 10 hasta 5.000 nm.

35 Como en el caso de las soluciones de polímeros, las dispersiones acuosas de polímeros presentan, por evaporación del disolvente, durante la evaporación del medio acuoso de dispersión el potencial para formar películas polímeras, con lo cual encuentran aplicación especialmente como agentes aglutinantes. Éstas adquieren cada vez mayor significado debido a sus propiedades respetuosas con el medio ambiente.

40 De manera frecuente, la obtención de las dispersiones acuosas de polímeros se lleva a cabo por medio de la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por medio de radicales [véanse por ejemplo las publicaciones Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, página 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, in High Polymer Latices, Vol. 1, página 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, página 246 y siguientes, capítulo 5 (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 hasta 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlín 1969]. La característica de este procedimiento consiste en que se emplean como catalizadores para la polimerización los denominados formadores de radicales y como monómeros principales, por regla general, los monómeros denominados polares.

50 Del mismo modo, el técnico en la materia conoce suficientemente la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, polifásicas, mediante la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por medio de radicales, de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros). Ejemplos a este respecto se encuentran en las publicaciones EP-A 955323, US-A 4,683,269 así como en la publicación Billig-Peters, "Kern-Schale Dispersionen mit Hilfe polymerer Azo-Initiatoren", Disertación en la Universidad de Bayreuth, 1991.

55 Por otro lado, se conoce una pluralidad de catalizadores de polimerización, cuya acción polimerizante no está basada en la formación de radicales sino que está basada en lo que se denomina inserción de monómeros. Para estos procedimientos de polimerización son adecuados especialmente los monómeros denominados apolares. En todo caso, se emplearán en esta ocasión monómeros polares solamente en cantidades subordinadas para la modificación de las propiedades del polímero. Los catalizadores de polimerización, empleados para estos procedimientos de polimerización son, especialmente, complejos de metales de transición con actividad catalítica o bien complejos de metales de transición en combinación con compuestos, que activen a los complejos de los metales de transición, que se denominan activadores. Debido a la sensibilidad a la hidrólisis, en general elevada, de los complejos de los metales de transición o bien de las combinaciones de complejos de metal de transición/activador, se llevan a cabo estas reacciones de polimerización, usualmente, en forma de una polimerización en masa, siendo el monómero simultáneamente reactivo y disolvente o en forma de una polimerización en solución, conteniendo un disolvente orgánico, no acuoso, frecuentemente aprótico, tanto el complejo del metal de transición o bien la combinación del complejo de metal de transición/activador, el monómero y el polímero formado, en estado disuelto. A modo de ejemplo a este respecto pue-

den citarse las publicaciones DE-A 10017660, DE-A 10118633, Leclerc *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1998, 37, página 922 y siguientes, Ziegler, *Angew. Chem.*, 1955, 67, página 541 y siguientes, Natta, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, página 1488 y siguientes así como la publicación de Sinn y Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 1980, 18, página 99 y siguientes.

5 Recientemente se ha informado, cada vez con mayor intensidad, sobre la polimerización de monómeros mediante inserción de monómeros en medio acuoso con complejos de metal de transición estables a la hidrólisis o bien con combinaciones de complejos de metal de transición/activadores. A modo de ejemplo, pueden citarse en este caso las publicaciones de Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, páginas 534 hasta 540, Bauers y Mecking, *Angew. Chem.*
10 *Int. Ed.* 2001, 40, páginas 3020 hasta 3022, Mecking *et al.* *Chem. Commun.* 2000, página 301 y 302, Tomov *et al.*, *Macromol. Symp.* 2000, 150, páginas 53 hasta 58 así como las publicaciones WO 01/44325, WO 00/20464, DE-A 2923206 y DE-A 3345785.

15 Del mismo modo, se conoce la polimerización de monómeros con monóxido de carbono en medio acuoso a través de una inserción de monómeros con complejos de metales de transición estables a la hidrólisis o bien con combinaciones de complejos de metales de transición/activadores. Ejemplos sobre este particular se encuentran en las publicaciones Held *et al.*, *Macromolecules* 2002, 35, páginas 3342 hasta 3347, Lindner *et al.*, *J. Organomet. Chem.* 2000, 602, página 173 y siguientes, Sheldon *et al.*, *Angew. Chem.* 2000, 112, página 825 y siguientes así como en las publicaciones WO 00/63277, DE-A 19829520, DE-A 19829520, DE-A 19917920 y DE-A 10061877.

20 Además, pueden polimerizarse, mediante inserción, también dienos conjugados, tal como, por ejemplo, el butadieno en medio acuoso con complejos de metales de transición estables a la hidrólisis o bien con combinaciones de complejos de metales de transición/activadores [véanse por ejemplo las publicaciones de Ono y Kato, *J. Polym. Sci. A.* 2000, 38, páginas 1083 hasta 1089, Rinehart, *J. Polym. Sci. C.* 1969, 27, páginas 7 hasta 25 así como las publicaciones
25 DE-A 2332921 y EP-A 152175].

Del mismo modo, la solicitud alemana, no publicada con anterioridad, con el número de referencia DE-A 10322466.1 divulga la polimerización llevada a cabo por medio de un catalizador sólido para la polimerización, de monómeros etilénicamente insaturados en medio acuoso, la solicitud alemana que tampoco ha sido publicada
30 previamente con el número de expediente DE-A 10229977.3 divulga la polimerización correspondiente por medio de catalizadores de polimerización contenidos en partículas de cera y la solicitud alemana, que tampoco ha sido publicada previamente, con el número de expediente DE-A 10133042.1 divulga la obtención de dispersiones acuosas de polímeros mediante polimerización, catalizada con complejos de metales de transición, de compuestos etilénicamente insaturados en presencia de monóxido de carbono por medio de un procedimiento de polimerización en miniemulsión.

35 De igual modo, se conoce suficientemente por el técnico en la materia la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, polifásicas, mediante la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados por medio de complejos de metales de transición estables a la hidrólisis o bien de combinaciones de complejos de metales de transición/activadores. Ejemplos a este respecto se encuentran, por ejemplo, en la publicación de Ono y Kato, *J. Polym. Sci. A.* 2000, 38, páginas 1083 hasta 1089.
40

La obtención de dispersiones acuosas de polímeros mediante la polimerización en emulsión por medio de radicales presenta la ventaja de que las propiedades del polímero, por ejemplo la temperatura de transición vítrea puede variarse
45 ampliamente, de manera sencilla, mediante la elección adecuada de los monómeros empleados para la polimerización y los productos auxiliares, tales como por ejemplo los iniciadores por medio de radicales, los reguladores, etc. son compuestos convenientemente disponibles. Sin embargo, constituye un inconveniente el que los compuestos etilénicamente insaturados, empleados usualmente como monómeros principales para la polimerización, tales como por ejemplos los ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, el estireno, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno
50 así como los ésteres de vinilo de los ácidos monocarboxílicos orgánicos, son relativamente caros debido a las etapas de reacción, necesarias para su fabricación, o bien los monómeros convenientemente disponibles, tal como el eteno, por ejemplo, únicamente se polimerizan lentamente por medio de radicales. Por otro lado, pueden emplearse para la obtención de las dispersiones acuosas de polímeros mediante polimerización catalizada con complejos de metal de transición de los monómeros apolares, convenientemente disponibles y que reaccionan rápidamente, tales como, por ejemplo, el eteno, el propeno, el buteno, el butadieno, etc., mientras que los monómeros polares, tales como, por
55 ejemplo, los ésteres de los ácidos acrílicos o metacrílicos, el estireno, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno así como los ésteres de vinilo de los ácidos monocarboxílicos orgánicos, pueden ser empleados, ciertamente, también pero, frecuentemente, reaccionan de una manera claramente más lenta. Además constituye un inconveniente el que los complejos metálicos, adecuados para la polimerización catalizada por medio de complejos de metales de transición, son, por regla general, más caros que los iniciadores por medio de radicales empleados para la polimerización en
60 emulsión acuosa iniciada por medio de radicales.

Tomando como base este estado de la técnica, la tarea de la presente invención consistía en poner a disposición un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, que combinase las ventajas de la polimerización iniciada por medio de radicales y las ventajas de la polimerización catalizada por medio de complejos de metales
65 de transición.

Por lo tanto, se encontró el procedimiento definido al principio.

ES 2 285 470 T3

Lo esencial del procedimiento consiste en que, cuando el polímero A haya sido obtenido por medio de una polimerización iniciada con, al menos, un iniciador por medio de radicales, de al menos, un monómero A etilénicamente insaturado, se iniciará la polimerización de, al menos, un monómero B, etilénicamente insaturado, mediante, al menos, un complejo de metal de transición (procedimiento 1) y cuando el polímero A haya sido obtenido por medio de una polimerización, iniciada con, al menos, un complejo de metal de transición, de, al menos, un monómero A etilénicamente insaturado, se iniciará la polimerización de, al menos, un monómero B etilénicamente insaturado mediante, al menos, un iniciador por medio de radicales (procedimiento 2).

Como al menos un monómero etilénicamente insaturado para la polimerización, iniciada por medio de radicales (monómero A en el procedimiento 1 y monómero B en el procedimiento 2) entran en consideración, especialmente, de manera sencilla, monómeros polimerizables por medio de radicales, etilénicamente insaturados, tal como, por ejemplo, el etileno, los monómeros vinilaromáticos, tales como el estireno, el α -metilestireno, el o-cloroestireno o el viniltolueno, los halogenuros de vinilo tales como el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno, los ésteres formados por alcohol vinílico y por ácidos monocarboxílicos que presenten desde 1 hasta 18 átomos de carbono, tales como el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el n-butilato de vinilo, el laurato de vinilo y el estearato de vinilo, los ésteres constituidos por los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados, que presenten preferentemente de 3 hasta 6 átomos de carbono, tales como, especialmente, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico y el ácido itacónico, con alcanoles que presenten, en general, desde 1 hasta 12, preferentemente desde 1 hasta 8 y, especialmente, desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como, especialmente, el acrilato de metilo, de etilo, de n-butilo, de isobutilo, de pentilo, de hexilo, de heptilo, de octilo, de nonilo, de decilo y de 2-etilhexilo, el fumarato y el maleinato de dimetilo o de di-n-butilo, los nitrilos de los ácidos carboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados, tales como el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el dinitrilo del ácido fumárico, el dinitrilo del ácido maleico así como los dienos conjugados con 4 a 8 átomos de carbono tales como el 1,3-butadieno y el isopreno. Los monómeros citados forman, por regla general, los monómeros principales que, con relación a la cantidad total de monómeros, constituyen en conjunto una proporción mayor que el 50% en peso, preferentemente mayor que el 80% en peso. Por regla general, estos monómeros presentan en agua, bajo condiciones normales [20°C, 1 bar (absoluto)] únicamente una solubilidad moderada hasta reducida.

Los monómeros, que presenten una elevada solubilidad en agua bajo las condiciones anteriormente citadas, son aquellos que contengan al menos un grupo ácido y/o su anión correspondiente o bien, al menos, un grupo amino, amido, ureído o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio protonizados o alquilados sobre el nitrógeno. A modo de ejemplo pueden citarse los ácidos monocarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados y sus amidas, tales como, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, la acrilamida y la metacrilamida, además el ácido vinilsulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua así como la N-vinilpirrolidona, la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, el 2-vinilimidazol, el acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, el metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, el acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, el metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, el metacrilato de 2-(N-terc.-butilamino)etilo, la N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y el metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo. En el caso normal se emplearán los monómeros precedentemente citados únicamente como monómeros modificantes en cantidades, con relación a la cantidad total de los monómeros, menores que el 10% en peso, preferentemente menores que el 5% en peso.

Los monómeros, que usualmente aumentan la resistencia interna de las formaciones de película de la matriz polímera, presentan, normalmente, al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o presentan al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, no conjugados. Ejemplos a este respecto son los monómeros que presenten dos restos vinilo, los monómeros que presenten dos restos vinilideno así como los monómeros que presenten dos restos de alqueno. Son especialmente preferentes en este caso los diésteres de los alcoholes divalentes con los ácidos monocarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados entre los cuales son preferentes el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Ejemplos de tales monómeros que presentan dos dobles enlaces, etilénicamente insaturados, no conjugados, son los diacrilatos y los dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como el diacrilato de etilenglicol, el diacrilato de 1,2-propilenglicol, el diacrilato de 1,3-propilenglicol, el diacrilato de 1,3-butilenglicol, el diacrilato de 1,4-butilenglicol y el dimetacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, el dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, el dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, el dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como el divinilbenceno, el metacrilato de vinilo, el acrilato de vinilo, el metacrilato de alilo, el acrilato de alilo, el maleato de dialilo, el fumarato de dialilo, la metilbisacrilamida, el acrilato de ciclopentadienilo, el cianurato de trialilo o el isocianurato de trialilo. En este contexto tienen un significado especial también los ésteres de hidroxialquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono del ácido metacrílico y del ácido acrílico tales como el acrilato y el metacrilato de n-hidroxietilo, de n-hidroxipropilo o de n-hidroxibutilo así como los compuestos tales como la diacetonaacrilamida y el acrilato o bien el metacrilato de acetilacetoxietilo. Frecuentemente se emplearán los monómeros, precedentemente citados, en cantidades de hasta un 10% en peso, preferentemente sin embargo en una proporción menor que el 5% en peso, referido respectivamente a la cantidad total de los monómeros.

Según la invención, son empleables de una manera especialmente conveniente, las mezclas de monómeros para la etapa de polimerización por medio de radicales, que contengan

- desde un 50 hasta un 99,9% en peso de ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con alcanoles, que presenten desde 1 hasta 12 átomos de carbono y/o con estireno, o

ES 2 285 470 T3

- desde un 50 hasta un 99,9% en peso de estireno y/o de butadieno, o
- desde un 50 hasta un 99,9% en peso de cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno, o
- 5 - desde un 40 hasta un 99,9% en peso de acetato de vinilo, de propionato de vinilo, de ésteres de vinilo del ácido versático y/o del éster de vinilo de los ácidos grasos de cadena larga.

Según la invención, pueden emplearse especialmente aquellas mezclas de monómeros para la etapa de polimerización por medio de radicales, que contengan

- 10 - desde un 0,1 hasta un 5% en peso al menos de un ácido monocarboxílico y dicarboxílico α, β -monoetilénicamente insaturados, que presenten desde 3 hasta 6 átomos de carbono y/o sus amidas y
- 15 - desde un 50 hasta un 99,9% en peso al menos de un éster del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con alcoholes que presenten desde 1 hasta 12 átomos de carbono y/o con estireno, o
- desde un 0,1 hasta un 5% en peso al menos de un ácido monocarboxílico y dicarboxílico α, β -monoetilénicamente insaturados, que presenten desde 3 hasta 6 átomos de carbono y/o sus amidas y
- 20 - desde un 50 hasta un 99,9% en peso de estireno y/o de butadieno, o
- desde un 0,1 hasta un 5% en peso al menos de un ácido monocarboxílico y dicarboxílico α, β -monoetilénicamente insaturados, que presenten desde 3 hasta 6 átomos de carbono y/o sus amidas y
- 25 - desde un 50 hasta un 99,9% en peso de cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno, o
- desde un 0,1 hasta un 5% en peso al menos de un ácido monocarboxílico y dicarboxílico α, β -monoetilénicamente insaturados, que presenten desde 3 hasta 6 átomos de carbono y/o sus amidas y
- 30 - desde un 40 hasta un 99,9% en peso de acetato de vinilo, de propionato de vinilo, de ésteres de vinilo del ácido versático y/o del éster de vinilo de los ácidos grasos de cadena larga.

De manera correspondiente se obtendrán, mediante la polimerización por medio de radicales, polímeros que estén constituidos por los monómeros precedentemente citados en forma incorporada por polimerización.

35 Es significativo que los monómeros o bien que las mezclas de monómeros pueden polimerizarse también según la forma de proceder, conocida también por el técnico en la materia, escalonada o en gradiente. En este punto debe indicarse, también, que en el ámbito de esta descripción, la expresión "monómero" debe abarcar también mezclas de monómeros y que la expresión polímero debe abarcar también copolímeros.

40 Lo esencial consiste en que las partículas polímeras A se utilicen en ambos procedimientos frecuentemente como dispersiones acuosas estables. Estas pueden presentarse tanto en forma de una dispersión primaria como también en forma de una dispersión secundaria.

45 La obtención de una dispersión secundaria acuosa de polímeros en el procedimiento 1, por ejemplo mediante una polimerización en solución por medio de radicales, incorporación de este polímero en solución con eliminación del disolvente en el medio acuoso con formación de una dispersión acuosa de las partículas polímeras A, es conocida por el técnico en la materia (véanse a este respecto, por ejemplo, las publicaciones EP-A 467906, EP-A 691384 o Schlarb *et al.*, Prog. Org. Coat. 1995 (29), páginas 201 hasta 208). Sin embargo se emplearán preferentemente las partículas polímeras A en el procedimiento 1 en forma de una dispersión acuosa primaria.

50 Igual que la polimerización por medio de radicales del monómero B en el procedimiento 2, se lleva a cabo también la formación de una dispersión primaria de partículas polímeras A en el procedimiento 1 según los métodos conocidos por el técnico en la materia para la polimerización acuosa en emulsión iniciada por medio de radicales. Esto se lleva a cabo, usualmente, de tal manera, que se distribuye en estado dispersado al menos un monómero A o B con adición de, al menos, un agente dispersante en medio acuoso y se efectúa la polimerización por medio de, al menos, un iniciador de la polimerización por medio de radicales.

60 Como iniciadores de la polimerización por medio de radicales, adecuados, entran en consideración todos aquellos que sean capaces de iniciar una polimerización en emulsión, acuosa, por medio de radicales. En este caso puede tratarse en principio tanto de peróxidos así como también de compuestos azoicos. Evidentemente entran en consideración también sistemas iniciadores Redox. Como peróxidos pueden emplearse, en principio, peróxidos inorgánicos, tales como el peróxido de hidrógeno o los peroxodisulfatos, tales como las monosales y las disales de sodio, de potasio o de amonio o los peróxidos orgánicos, tales como los alquilhidroperóxidos, por ejemplo el peróxido de terc.-butilo, de p-mentilo o de cumilo así como los dialquilperóxidos o los diarilperóxidos, tales como el peróxido de di-terc.-butilo o de di-cumilo. Como compuestos azoicos encuentran aplicación, esencialmente, el 2,2'-azobis(isobutironitrilo), el 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (que corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes oxidantes para el sistema iniciador Redox entran en consideración esencialmente los

peróxidos anteriormente citados. Como agentes reductores correspondientes pueden emplearse compuestos de azufre con bajos niveles de oxidación, tales como los sulfitos alcalinos, por ejemplo el sulfito de potasio y/o de sodio, los hidrógenosulfitos alcalinos, por ejemplo el hidrógenosulfito de potasio y/o de sodio, los metabisulfitos alcalinos, por ejemplo el metabisulfito de potasio y/o de sodio, los sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo el formaldehídosulfoxilato de potasio y/o de sodio, las sales alcalinas, especialmente las sales de potasio y/o de sodio de los ácidos sulfínicos alifáticos y los hidrógenosulfuros de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, el hidrógenosulfuro de potasio y/o de sodio, las sales de metales polivalentes, tales como el sulfato ferroso-(II), el sulfato ferroso-(II)-amonio, el fosfato ferroso-(II), los endioles, tal como el ácido dihidroximaleico, la benzoína y/o el ácido ascórbico así como los sacáridos reductores tales como la sorbosa, la glucosa, la fructosa y/o la dihidroxiacetona. Por regla general, la cantidad de iniciador de la polimerización por medio de radicales está comprendida entre 0,05 y 5,0 partes en peso, frecuentemente entre 0,1 y 3,0 partes en peso y, usualmente, entre 0,2 y 2,0 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de los monómeros empleados en la etapa de polimerización por medio de radicales.

La forma y manera en la que se añada el iniciador de la polimerización a la mezcla de polimerización tiene, más bien, un significado secundario en lo que se refiere al éxito del procedimiento según la invención. El iniciador de la polimerización puede disponerse de antemano por completo en el recipiente para la polimerización así como también puede añadirse de manera continua o escalonada a medida que se produzca su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por medio de radicales. En particular esto depende, de manera conocida por el técnico en la materia, tanto de la naturaleza química del sistema iniciador así como también de la temperatura de la polimerización y de los monómeros a ser polimerizados.

Para el ajuste del peso molecular pueden añadirse, en caso dado, adicionalmente reguladores del peso molecular conocidos por el técnico en la materia, por ejemplo alcoholes, tales como el butenodiol o el iso-propanol, mercapto-compuestos, tales como el 2-mercaptoetanol o el terc.-dodecilmercaptano o compuestos de haloformo, tales como el bromoformo o el cloroformo, usualmente en cantidades desde un 0,1 hasta un 5% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros empleados en la etapa de polimerización por medio de radicales.

Como temperatura para la reacción de polimerización en emulsión acuosa, por medio de radicales, entra en consideración el intervalo total desde 0 hasta 170°C. En este caso se emplearán, por regla general, temperaturas desde 50 hasta 120°C, frecuentemente desde 60 hasta 110°C y usualmente ≥ 70 hasta 100°C. La polimerización en emulsión acuosa, por medio de radicales, puede llevarse a cabo a una presión menor, igual o mayor que 1 bar (absoluto). Preferentemente se polimerizarán los monómeros fácilmente volátiles, tales como el etileno, el butadieno o el cloruro de vinilo, bajo presión elevada. En este caso la presión puede tomar valores de 1,2, de 1,5, de 2, de 5, de 10, de 15 bares o valores aún mayores. Cuando se lleven a cabo las polimerizaciones en emulsión bajo presión, se establecerán presiones ≤ 950 mbares, frecuentemente ≤ 900 mbares y usualmente ≤ 850 mbares (absolutos). Ventajosamente se llevará a cabo la polimerización en emulsión acuosa, por medio de radicales, bajo atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

Usualmente, se polimerizarán los monómeros hasta una conversión del 80% como mínimo, siendo preferente sin embargo, por regla general, una conversión de los monómeros $\geq 90\%$, $\geq 95\%$ o $\geq 98\%$.

Como, al menos, un monómero etilénicamente insaturado para la polimerización iniciada por medio de, al menos, un complejo de metal de transición (monómero B en el procedimiento 1 y monómero A en el procedimiento 2) entran en consideración, según la invención, tanto los compuestos hidrocarbonados apolares, etilénicamente insaturados, así como también las α -olefinas polares, que contengan heteroátomos, tales como los ésteres del ácido (met)acrílico así como los éteres o halogenuros de homoalilo o de alcohol alílico. Entre los hidrocarburos apolares etilénicamente insaturados, puros, son adecuados los 1-alquenos con 2 hasta 20 átomos de carbono. Entre éstos deben señalarse los alquenos de bajo peso molecular tal como, por ejemplo, el eteno, o los α -alquenos con 3 hasta 20 átomos de carbono tales como el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, el 1-hepteno, el 1-octeno o el 1-deceno. Evidentemente pueden emplearse también olefinas cíclicas tales como, por ejemplo, el ciclopenteno, el ciclohexeno, el ciclopentadieno o el norborneno, los dienos conjugados tales como, por ejemplo, el 1,3-butadieno (butadieno), el 2-clorobutadieno, el 2-metilbutadieno o el 2,3-dimetilbutadieno, los compuestos olefínicos aromáticos, tales como el estireno, el estireno, el α -metilestireno o el orto-, el meta- o bien el para-viniltolueno así como los ésteres de vinilo, tales como el acetato de vinilo o el propionato de vinilo. Sin embargo son especialmente adecuados los 1-alquenos con 2 hasta 20 átomos de carbono. Entre éstos deben señalarse el eteno, el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno o el 1-octeno así como el 1-deceno, el 1-dodeceno, el 1-tetradeceno, el 1-hexadeceno y el 1-octadeceno así como las fracciones de olefinas de un craqueador, que los contengan. Evidentemente es posible, según la invención, emplear los monómeros precedentemente citados de manera individual o en mezcla. Los monómeros citados forman, por regla general, los monómeros principales que, constituyen en conjunto, con relación a la cantidad total de monómeros, una proporción $\geq 50\%$ en peso, especialmente $\geq 80\%$ en peso o $\geq 90\%$ en peso. Frecuentemente la mezcla de monómeros, a ser polimerizada por medio de, al menos, un complejo de metal de transición, en un 100% en peso por, al menos, uno de los monómeros precedentemente citados.

Además, es posible también emplear los monómeros precedentemente citados en forma de mezcla con aquellos monómeros etilénicamente insaturados, polares, que contengan elemento estructural, al menos, un grupo amido, un grupo ácido y/o su anión correspondiente. A modo de ejemplo pueden citarse los ácidos monocarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados así como sus amidas, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, la acrilamida, la metacrilamida, además el ácido

ES 2 285 470 T3

vinilsulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido 10-undecenoico, el ácido 3-butenico, el ácido 4-pentenoico, el ácido 5-hexenoico y sus correspondientes sales de metales alcalinos y de amonio. Normalmente los monómeros que contienen grupos amido o que contienen grupos ácido están contenidos únicamente como monómeros modificadores en cantidades $\leq 50\%$ en peso, $\leq 10\%$ en peso, preferentemente $\leq 5\%$ en peso, referido respectivamente a la cantidad total de monómeros.

Es significativo que las partículas polímeras A, accesibles mediante polimerización de, al menos, un monómero A con, al menos, un complejo de metal de transición, puedan presentarse tanto en forma de una dispersión primaria como también en forma de una dispersión secundaria.

La obtención de una dispersión acuosa secundaria de polímeros en el procedimiento 2, por ejemplo mediante una polimerización en solución, catalizada mediante un complejo de metal de transición, la inserción de este polímero en solución, con eliminación del disolvente en el medio acuoso y la formación de una dispersión acuosa de las partículas polímeras A, es conocida, en principio, por el técnico en la materia (véanse a este respecto, por ejemplo, las publicaciones DE-A 19821746 o Echersley *et al.*, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chemistry, 1977 (38) página 630 y siguientes). Preferentemente se emplearán las partículas polímeras A en el procedimiento 2, sin embargo, en forma de una dispersión acuosa primaria.

Igual que la polimerización del monómero B en el procedimiento 1, catalizada con el complejo de metal de transición, se lleva a cabo, también, la formación de una dispersión primaria de las partículas polímeras A en el procedimiento 2 según el método de la polimerización, catalizada con complejo de metal de transición, conocida por el técnico en la materia, en medio acuoso. Esto se lleva a cabo usualmente de tal manera, que se polimeriza, al menos, un monómero A o B con adición de, al menos, un agente dispersante, de, al menos, un complejo adecuado de metal de transición, en medio acuoso. Es significativo que la polimerización pueda llevarse a cabo también en presencia de monóxido de carbono.

Para la polimerización, catalizada con el complejo de metal de transición, son adecuados todos aquellos complejos de metales de transición que sean capaces de iniciar en medio acuoso una polimerización de monómeros etilénicamente insaturados. A modo de ejemplo son adecuados para la polimerización según la invención los complejos citados en el estado de la técnica.

Como complejos de metales de transición a ser empleados especialmente en medio acuoso para la polimerización del monómero A o bien del monómero B, pueden citarse, a modo de ejemplo, los complejos divulgados en la publicación DE-A 10133042

- el acetato de [1,3-bis(difenilfosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(2-metoxifenil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(dimetilfosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(dietilfosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(n-propil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(iso-propil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(n-butil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(n-pentil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(n-hexil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(iso-hexil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(neo-hexil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(n-heptil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(3-(ciclopentil)propil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(n-octil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(n-nonil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(n-decil)fosfino)propano],
- el acetato de [1,3-bis(di(n-dodecil)fosfino)propano],

ES 2 285 470 T3

el acetato de [1,3-bis(di(n-tetradecil)fosfino)propano],

el acetato de [1,3-bis(di(3-(ciclohexil)propil)fosfino)propano] o

5 el acetato de [1,3-bis(di(n-hexadecil)fosfino)propano]-paladio(II),

los complejos divulgados en la publicación DE-A 10061877

el acetato de [1,3-bis(di-hidroxifenil)fosfinopropano],

10

el acetato de [1,3-bis(di-4-hidroxibutil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-4-metilol-5-hidroxipentil)fosfinopropano],

15

el acetato de [1,3-bis(di-5-hidroxipentil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-6-hidroxihexil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di(3-hidroxiciclopentil)propil)fosfinopropano],

20

el acetato de [1,3-bis(di-8-hidroxiocil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-3-hidroxiciclohexil)propil)fosfinopropano],

25

el acetato de [1,3-bis(di-sulfonatofenil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-4-sulfonatobutil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-4-metilol-5-sulfonatopentil)fosfinopropano],

30

el acetato de [1,3-bis(di-5-sulfonatopentil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-6-sulfonatohexil)fosfinopropano],

35

el acetato de [1,3-bis(di(3-sulfonatociclopentil)propil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-8-sulfonatoocil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-3-sulfonatociclohexil)propil)fosfinopropano],

40

el acetato de [1,3-bis(di-carboxifenil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-4-carboxibutil)fosfinopropano],

45

el acetato de [1,3-bis(di-4-metilol-5-carboxipentil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-5-carboxipentil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-6-carboxihexil)fosfinopropano],

50

el acetato de [1,3-bis(di(3-carboxiciclopentil)propil)fosfinopropano],

el acetato de [1,3-bis(di-8-carboxiocil)fosfinopropano] o

55

el acetato de [1,3-bis(di-3-carboxiciclohexil)propil)fosfinopropano]paladio(II),

los complejos divulgados en la publicación DE-A 10107452

60 la N,N,N-trimetil-1-hexadecanaminio-(T-4)-[1-(difenilfosfino-κP)-2-(hidroxi-κO)-2-(4-metilfenil)etilensulfonato]fenil-níquel(II)(trifenilfosfina) o la (T-4)-[1-(difenilfosfino-κP)-2-(hidroxi-κO)-2-(4-metilfenil)etilensulfonato]fenil-níquel(II) (trifenilfosfina) de sodio,

los complejos divulgado en la solicitud de patente alemana, no publicada con anterioridad, con el número de expediente DE-A 10240577.8

65

la [2-[[[2,6-bis(1-metiletil)fenil]imino-κN]metil]-4,6-diyodofenolato-κO]metil-níquel(II)(piridina),

ES 2 285 470 T3

la [2-[[[2,6-bis(1-metiletil)fenil]imino- κ N]metil]-4,6-diyodofenolato- κ O]fenil-níquel(II)(trifenilfosfina),

la [2-[[[2,6-bis(1-metiletil)fenil]imino- κ N]metil]-4,6-difenilfenolato- κ O]fenil-níquel(II)(trifenilfosfina),

5 la [2-[[[2,6-bis(fenil)fenil]imino- κ N]metil]-4,6-difenilfenolato- κ O]fenil-níquel(II)(trifenilfosfina) o

la [2-[[[2,6-bis(fenil)fenil]imino- κ N]metil]-4,6-diyodofenolato- κ O]fenil-níquel(II)(trifenilfosfina),

10 así como los sistemas complejos divulgados en la solicitud de patente alemana, que tampoco ha sido publicada con anterioridad, con el número de expediente DE-A 10234005.6.

Del mismo modo, se han divulgado en el estado de la técnica correspondiente las condiciones específicas de la reacción, tales como las temperaturas, las presiones, las cantidades del catalizador, etc. La polimerización catalizada con complejos de metales de transición se lleva a cabo frecuentemente con exclusión del oxígeno, por ejemplo bajo 15 atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón así como bajo atmósfera de monóxido de carbono o bien bajo atmósfera de los monómeros. La temperatura de la polimerización y la presión de la polimerización dependen, en gran medida de la actividad del complejo de metal de transición empleado y de la reactividad de los monómeros a ser convertidos. En este caso, la temperatura de polimerización puede encontrarse entre 0 y 200°C, o entre 20 y 150°C así como entre 40 y 120°C y la presión para la polimerización, medida en la fase gaseosa, puede encontrarse entre 1 y 300 20 bares, o entre 5 y 200 bares así como entre 10 y 100 bares (respectivamente valores absolutos).

Además, es significativo que la polimerización del monómero A etilénicamente insaturado (procedimiento 2) o B (procedimiento 1), catalizada con el complejo de metal de transición, en medio acuoso pueda llevarse a cabo también en presencia y con incorporación por polimerización del monóxido de carbono. Los complejos de los metales de transición adecuados a este respecto y las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo en medio acuoso la polimerización, se han divulgado, por ejemplo, en las publicaciones DE-A 10061877 o DE-A 10125238. 25

Del mismo modo, la polimerización del monómero etilénicamente insaturado A (procedimiento 2) o B (procedimiento 1) en medio acuoso, catalizada con complejo de metal de transición, puede llevarse a cabo también en la forma divulgada, por ejemplo, en la publicación DE-A 19859191, que es la polimerización denominada de metatesis con 30 apertura del anillo.

En el procedimiento, según la invención, se empleará, de manera concomitante, al menos un agente dispersante, que mantenga distribuidas en estado dispersado, en la fase acuosa, las partículas polímeras A empleadas para la polimerización, y las partículas polímeras formadas durante la polimerización del monómero B y, de este modo se garantiza la estabilidad de la dispersión acuosa de polímeros formada. Como agentes dispersantes entran en consideración tanto los coloides protectores como también los emulsionantes. 35

Los coloides protectores adecuados son, por ejemplo, los copolímeros que contengan alcoholes polivinílicos, polialquilenglicoles, sales de metales alcalinos de los ácidos poliacrílicos y de los ácidos polimetacrílicos, derivados de celulosa, de almidón y de gelatina o ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido del ácido maleico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o el ácido 4-estirenosulfónico y sus sales de metales alcalinos así como también la N-vinilpirrolidona, la N-vinilcaprolactama, el N-vinilcarbazol, el 1-vinilimidazol, el 2-vinilimidazol, la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, la acrilamida, la metacrilamida, la metacrilamida, los homopolímeros y los copolímeros que contengan acrilatos, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas, que porten grupos amino. Una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados se encuentra en la publicación Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 hasta 420. 40 45

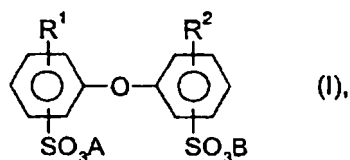
Evidentemente, pueden emplearse también mezclas constituidas por los emulsionantes y/o por los coloides protectores. Frecuentemente se emplearán como agentes dispersantes, de manera exclusiva, emulsionantes, cuyo peso molecular relativo se encuentre usualmente por debajo de 1.500, a diferencia de lo que ocurre en el caso de los coloides protectores. Éstos pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica o no iónica. Evidentemente, cuando se utilicen mezclas de sustancias tensioactivas tendrán que ser compatibles entre sí los componentes individuales, lo cual puede verificarse en caso de duda por medio de algunos ensayos previos. En general los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con los emulsionantes no iónicos. Lo mismo es válido también para los emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos no son compatibles entre sí en la mayoría de los casos. Una recopilación sobre los emulsionantes adecuados se encuentra en la publicación Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 hasta 208. 50 55 60

Los emulsionantes no iónicos empleables son, por ejemplo, los mono-, los di- y los tri-alkuilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 hasta 50, resto alquilo: 4 hasta 12 átomos de carbono) así como los alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 hasta 80; resto alquilo: 8 hasta 36 átomos de carbono). Ejemplos a este respecto son las marcas Lutensol® A (etoxilatos de alcoholes grasos con 12 hasta 14 átomos de carbono, grado de EO: 3 hasta 8), las marcas Lutensol® AO (etoxilatos de oxalcoholes con 13 hasta 15 átomos de carbono, grado de EO: 3 hasta 30), las marcas Lutensol® AT (etoxilatos de alcoholes grasos con 16 hasta 18 átomos de carbono, grado de EO: 11 hasta 80), las marcas Lutensol® ON (etoxilatos de oxalcoholes con 10 átomos de carbono, grado de EO: 3 hasta 11) y las marcas Lutensol® TO (etoxilatos de oxalcoholes con 13 átomos de carbono, grado de EO: 3 hasta 20) de la marca BASF AG. 65

ES 2 285 470 T3

Los emulsionantes aniónicos son, por ejemplo, las sales de los metales alcalinos y las sales de amonio de los sulfatos de alquilo (resto alquilo: 8 hasta 12 átomos de carbono), de los semiésteres del ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de EO: 4 hasta 50, resto alquilo: 12 hasta 18 átomos de carbono) y los alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 hasta 50, resto alquilo: 4 hasta 12 átomos de carbono), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: 12 hasta 18 átomos de carbono) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: 9 hasta 18 átomos de carbono).

Como otros emulsionantes aniónicos se han acreditado, además, los compuestos de la fórmula general I



en la que R^1 y R^2 significan átomos de H o alquilo con 4 hasta 24 átomos de carbono y no significan, simultáneamente, átomos de H, y A y B pueden ser iones de metales alcalinos y/o de amonio. En la fórmula general I, R^1 y R^2 significan, preferentemente, restos alquilo lineales o ramificados con 6 hasta 18 átomos de carbono, especialmente con 6, con 12 y con 16 átomos de carbono o significan -H, sin que R^1 y R^2 signifiquen simultáneamente átomos de H. Preferentemente A y B son sodio, potasio o amonio, siendo especialmente preferente el sodio. Son especialmente ventajosos los compuestos I, en los cuales A y B signifiquen sodio, R^1 signifique un resto alquilo ramificado con 12 átomos de carbono y R^2 signifique un átomo de H o sea R^1 . Frecuentemente se emplearán mezclas industriales, que presentan una proporción desde un 50 hasta un 90% en peso del producto monoalquilado, tal como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la firma Dow Chemical Company). Los compuestos de la fórmula I son conocidos en general, por ejemplo por la publicación US-A 4,269,749, y pueden ser adquiridos en el comercio.

Por regla general, los emulsionantes catión activos, adecuados, son sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias que presenten un resto alquilo, un resto arilo o un resto heterocíclico con 6 hasta 18 átomos de carbono, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio así como sales de óxidos de aminas, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. De manera ejemplificativa, pueden citarse el acetato de dodecilamonio o el hidrocloreto correspondiente, los cloruros o acetatos de los diversos ésteres del ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, el cloruro de N-cetilpiridinio, el sulfato de N-laurilpiridinio así como el bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, el bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, el bromuro de N-octil-N,N,N-trimetilamonio, el cloruro de N,N-dietearil-N,N-dimetilamonio así como el tensioactivo geminiano constituido por el dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. Un gran número de otros ejemplos se encuentra en la publicación H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Viena, 1981 y en la publicación Mc-Cutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

Sin embargo, son especialmente adecuados los emulsionantes no iónicos y/o aniónicos.

Por regla general, se emplearán, en total, desde 0,05 hasta 20 partes en peso, frecuentemente desde 0,1 hasta 10 partes en peso y a menudo desde 1 hasta 7 partes en peso de agentes dispersantes, referido respectivamente a 100 partes en peso del medio acuoso, formado por las cantidades de agua desionizada y por, al menos, un agente dispersante.

En este caso, la cantidad de agua desionizada se dimensionará de tal manera, que el contenido en materia sólida del polímero de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida según la invención, se encuentre comprendida entre un 5 y un 75% en peso, frecuentemente entre un 10 y un 65% en peso y a menudo entre un 20 y un 55% en peso, referido, respectivamente, a la dispersión acuosa de polímeros.

En el procedimiento, según la invención, se dispondrá de antemano, al menos, una cantidad parcial del agua desionizada y de, al menos, un agente dispersante junto con, al menos, una cantidad parcial de las partículas polímeras A en el recipiente de la polimerización y se añadirán las cantidades restantes, en caso dado remanentes, de partículas polímeras A, de agua desionizada y de al menos un agente dispersante, en el transcurso de la polimerización del monómero B, de manera continua o de manera discontinua. Por regla general se añadirá también el monómero B al recipiente de polimerización a medida que se produzca su desaparición por reacción durante la polimerización, de manera continua o de manera discontinua. Frecuentemente se dispondrá la cantidad total de las partículas polímeras A en el recipiente de la polimerización como paso previo al inicio de la polimerización del monómero B. De acuerdo con el procedimiento 1 se dispondrá, frecuentemente, la cantidad total de al menos un agente dispersante y/o del agua desionizada en el recipiente para la polimerización como paso previo al inicio de la polimerización del monómero B, mientras que, según el procedimiento 2, se añadirá una cantidad parcial de, al menos, un agente dispersante y/o del agua desionizada junto con los monómeros B, en forma de una emulsión acuosa de los monómeros bajo condiciones de polimerización, a la dispersión acuosa de las partículas polímeras A.

El tamaño promedio en peso de las partículas polímeras A es ≥ 1 nm y frecuentemente ≤ 1.000 nm. Frecuentemente el diámetro medio de las partículas, promedio en peso, es ≥ 5 nm, ≥ 10 nm, ≥ 20 nm, ≥ 30 nm, ≥ 40 nm, ≥ 50 nm, ≥ 60 nm, ≥ 70 nm, ≥ 80 nm, ≥ 90 nm o ≥ 100 nm y todos los valores intermedios así como ≤ 700 nm, ≤ 500 nm,

ES 2 285 470 T3

≤ 400 nm, ≤ 350 nm, ≤ 300 nm, ≤ 250 nm, ≤ 200 nm, ≤ 150 nm, ≤ 100 nm, ≤ 90 nm, ≤ 80 nm, ≤ 70 nm, ≤ 60 nm, ≤ 50 nm o ≤ 40 nm y todos los valores intermedios. La determinación del diámetro de las partículas, promedio en peso, es conocida por el técnico en la materia y se lleva a cabo, por ejemplo, a través de métodos de análisis por ultracentrifugación. En esta publicación se entenderá por diámetro de las partículas promedio en peso el valor D_{w50} promedio en peso determinado según el método del análisis por ultracentrifugación (véanse a este respecto las publicaciones S.E. Harding *et al.*, *Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 hasta 175).

Puede ser ventajoso que las partículas polímeras A sean monomodales y que presenten una distribución estrecha del tamaño de las partículas. En el ámbito de esta descripción debe entenderse por una distribución estrecha del tamaño de las partículas el que la relación entre el diámetro de las partículas promedio en peso, determinado según el método de análisis por ultracentrifugación D_{w50} y el diámetro de las partículas, promedio en número sea D_{N50} [D_{w50}/D_{N50}] $\leq 2,0$, preferentemente $\leq 1,5$ y, de forma especialmente preferente, $\leq 1,2$ o $\leq 1,1$.

Esencialmente, en función de la concentración de emulsionante durante la polimerización, el procedimiento según la invención puede controlarse de tal manera, que durante la polimerización de al menos un monómero B junto a las partículas polímeras A, ya presentes, no se formen prácticamente nuevas partículas polímeras y de este modo se formen partículas polímeras con dos fases, constituidas por el polímero A y por el polímero B, obtenido mediante la polimerización del monómero B. Esto ocurre especialmente cuando la concentración del emulsionante durante la polimerización se controle de tal manera que no se formen nuevas micelas de emulsionante. Las medidas correspondientes son conocidas por el técnico en la materia. Las partículas polímeras obtenidas en este caso, constituidas por el polímero A y por el polímero B, pueden presentar diversas morfologías de las partículas, tales como por ejemplo estructura de núcleo/corteza, estructura de frambuesa o estructura de media luna, etc. Frecuentemente el diámetro de las partículas, promedio en peso, de las partículas polímeras con dos fases, formadas, se encuentra comprendido entre 50 hasta 1.000 nm, frecuentemente entre 70 y 700 nm o bien entre 80 y 500 nm o entre 90 y 400 nm o bien entre 100 y 300 nm.

Si, por el contrario, la concentración del emulsionante se controla de tal manera que se formen nuevas micelas de emulsionante, podrán formarse, además de las partículas polímeras A también partículas polímeras B (partículas polímeras B). También es posible la formación de dispersiones acuosas de polímeros, que contengan partículas polímeras A, partículas polímeras B y partículas polímeras con dos fases (constituidas a partir de los polímeros A y B). Las medidas que deben llevarse a cabo en este caso son conocidas por el técnico en la materia o pueden determinarse por parte del mismo por medio de algunos ensayos previos.

Por regla general, la relación cuantitativa entre el polímero A y al menos un monómero B, etilénicamente insaturado, es desde 1:1.000 hasta 1.000:1, sin embargo también puede ser desde 1:500 hasta 500:1, desde 1:200 hasta 200:1, desde 1:100 hasta 100:1, desde 1:50 hasta 50:1, desde 1:20 hasta 20:1 o desde 1:10 hasta 10:1. Preferentemente la relación cuantitativa está comprendida entre 1:100 hasta 100:1, desde 1:50 hasta 50:1, desde 1:20 hasta 20:1 o bien desde 1:10 hasta 10:1.

Es significativo que el procedimiento según la invención pueda llevarse a cabo incluso en presencia de un disolvente orgánico. Esto se verifica, especialmente, cuando se utilicen complejos de metales de transición para la polimerización, que sean poco solubles en medio acuoso. Frecuentemente se recogerá, en este caso, el complejo en un disolvente orgánico y se añadirá al medio acuoso en forma de una solución orgánica. Si, en este caso, están presentes ya partículas polímeras A generadas por medio de radicales (procedimiento 1), el disolvente y el complejo de metal de transición se difundirán frecuentemente en las partículas polímeras A presentes, con lo cual éstas pueden hincharse. En este caso pueden emplearse como disolventes orgánicos compuestos orgánicos polares próticos o compuestos orgánicos polares apróticos con un peso molecular ≤ 200 g/mol. Ejemplos a este respecto son los disolventes orgánicos apróticos, polares, tales como los hidrocarburos halogenados, por ejemplo el diclorometano, el dicloroetano o el cloroformo, los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo el benceno, el tolueno, el etilbenceno, el xileno o el clorobenceno o los éteres alifáticos, tal como el tetrahidrofurano o mezclas arbitrarias de estos compuestos. Además, pueden emplearse el acetonitrilo o la acetona a modo de disolventes apróticos, polares, líquidos o a modo de un componente entre varios. Los disolventes orgánicos próticos, polares son, por ejemplo, los alcanoles con 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente los alcanoles con 1 hasta 6 átomos de carbono, tales como por ejemplo el metanol, el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el 1-butanol, el 2-butanol, el 2-metil-propanol-2, así como los correspondientes pentanoles, hexanoles o heptanoles isómeros.

Del mismo modo, es posible recoger un complejo de metal de transición poco soluble en medio acuoso en un disolvente orgánico igualmente poco soluble en medio acuoso. Esto se verifica especialmente cuando no estén presentes partículas polímeras A, generadas por medio de radicales (procedimiento 2). En este caso se recogerá el complejo de metal de transición en un disolvente orgánico, poco soluble en medio acuoso y se introducirá bajo agitación en el medio acuoso en presencia de, al menos, un agente dispersante con formación de gotículas de disolvente ≤ 1000 nm, ≤ 500 nm o ≤ 300 nm. Las medidas y las instalaciones necesarias a este respecto, por ejemplo los homogeneizadores por ultrasonidos o los homogeneizadores a alta presión, tales como, por ejemplo, las placas de compresión u otros homogeneizadores, tales como por ejemplo dispersores con rueda dentada, etc., son conocidos por el técnico en la materia (véanse por ejemplo las publicaciones GB-A 2250930, US-A 5,108,654 así como la publicación P.L. Tang, E.D.

ES 2 285 470 T3

Sudol, C.A. Silebi und M.S. El-Aasser in Journal of Applied Polymer Science 1991 (43), páginas 1059 hasta 1066). A continuación se lleva a cabo la obtención de las partículas polímeras A mediante polimerización correspondiente del monómero A. Como disolventes orgánicos poco solubles en medio acuoso encuentran aplicación los hidrocarburos líquidos alifáticos y aromáticos con 5 hasta 30 átomos de carbono tales como por ejemplo el n-pentano e isómeros, el ciclopentano, el n-hexano e isómeros, el ciclohexano, el n-heptano e isómeros, el n-octano e isómeros, el n-nonano e isómeros, el n-decano e isómeros, el n-dodecano e isómeros, el n-tetradecano e isómeros, el n-hexadecano e isómeros, el n-octadecano e isómeros, el eicosano, el docosano, el benceno, el tolueno, el etilbenceno, el cumol, el o-, el m- o el p-xileno, el mesitileno así como, en general, mezclas de hidrocarburos con un punto de ebullición en el intervalo desde 30 hasta 250°C. Igualmente pueden emplearse hidroxicompuestos tales como alcoholes grasos saturados e insaturados con 10 hasta 28 átomos de carbono, por ejemplo el n-dodecanol, el n-tetradecanol, el n-hexadecanol y sus isómeros o el alcohol cetílico, ésteres, tales como por ejemplo los ésteres de los ácidos grasos con 10 hasta 28 átomos de carbono en la parte ácida y con 1 hasta 10 átomos de carbono en la parte alcohólica o ésteres de los ácidos carboxílicos y de los alcoholes grasos con 1 hasta 10 átomos de carbono en la parte del ácido carboxílico y con 10 hasta 28 átomos de carbono en la parte alcohólica. Evidentemente es posible también emplear mezclas de los disolventes precedentemente citados.

La cantidad del disolvente orgánico, referido al medio acuoso, constituido por el agua y por el agente dispersante, frecuentemente es $\leq 20\%$ en peso, $\leq 10\%$ en peso, $\leq 5\%$ en peso, o $\leq 3\%$ en peso o $\leq 1\%$ en peso. Frecuentemente se lleva a cabo la reacción de polimerización sin adición de disolvente orgánico.

Además, puede ser ventajoso que esté presente durante la polimerización del monómero A y/o del monómero B en medio acuoso, al menos un compuesto huésped macromolecular soluble en agua con una cavidad hueca hidrófoba y con una envoltura hidrófila. Frecuentemente se verifica únicamente la polimerización del monómero B en presencia de un compuesto macromolecular, soluble en agua, correspondiente. En esta descripción se entenderán por compuestos macromoleculares, solubles en agua, aquellos compuestos huésped que presenten a 25°C y a 1 bar (absoluto) una solubilidad ≥ 10 g por litro de agua. Es conveniente que la solubilidad de los compuestos huésped, macromoleculares, sea ≥ 25 g/l, ≥ 50 g/l, ≥ 100 g/l, ≥ 200 g/l o ≥ 300 g/l bajo las condiciones anteriormente citadas.

Como compuestos huésped macromoleculares, solubles en agua, pueden emplearse ventajosamente, por ejemplo, los calixarenos, los oligosacáridos cíclicos, los oligosacáridos no cíclicos y/o sus derivados.

Los calixarenos, empleables según la invención, han sido descritos en la publicación US-A 4,699,966, en la solicitud de patente internacional WO 89/08092 así como en las memorias descriptivas de las patentes japonesas 1988/197544 y 1989/007837.

Como oligosacáridos cíclicos pueden emplearse, por ejemplo, las cicloinulohexosas y las cicloinuloheptosas descritas por Takai *et al.* en la publicación Journal of Organic Chemistry, 1994, 59 (11), páginas 2967 hasta 2975, así como también las ciclodextrinas y/o sus derivados.

Las ciclodextrinas especialmente adecuadas son la α -ciclodextrina, la β -ciclodextrina o la γ -ciclodextrina así como sus derivados de metilo, de triacetilo, de hidroxipropilo o de hidroxietilo. Especialmente preferentes son los compuestos no derivatizados, que pueden ser adquiridos en el comercio, constituidos por Cavamax[®] W6, Cavamax[®] W7 o Cavamax[®] W8, los compuestos parcialmente metilados constituidos por Cavasol[®] W6M, Cavasol[®] W7M o Cavasol[®] W8M así como los compuestos parcialmente hidroxipropilados constituidos por Cavasol[®] W6HP, Cavasol[®] W7HP o Cavasol[®] W8HP (marcas de la firma Wacker-Chemie GmbH).

Como oligosacáridos no cíclicos encuentran aplicación, por ejemplo, los almidones y/o sus productos de degradación.

Los almidones o los productos de degradación del almidón, solubles en agua, están constituidos frecuentemente por almidones nativos, que se han vuelto solubles en agua mediante cocción con agua, o están constituidos por productos de degradación del almidón, que se obtienen mediante hidrólisis, especialmente mediante hidrólisis catalizada con ácidos, hidrólisis catalizada con enzimas u oxidación a partir de los almidones nativos. Tales productos de degradación se denominan también como dextrinas, dextrinas tostadas o almidones azucarados. Su obtención a partir de almidones nativos es conocida por el técnico en la materia y se ha descrito, por ejemplo, en las publicaciones G. Tegge, Stärke und Stärkederivate, EAS Verlag, Hamburg 1984, página 173 y siguientes y página 220 y siguientes así como en la publicación EP-A 0441 197. Como almidones nativos pueden emplearse prácticamente todos los almidones de origen vegetal, por ejemplo almidones de maíz, de trigo, de patata, de tapioca, de arroz, de sagú y de sorgo.

Del mismo modo, encuentran aplicación, según la invención, también los almidones o los productos de degradación del almidón químicamente modificados. Se entenderán por almidones o por productos de degradación del almidón, químicamente modificados, aquellos almidones o productos de degradación del almidón en los cuales estén presentes los grupos OH al menos parcialmente en estado derivatizado, por ejemplo en forma eterificada o esterificada. La modificación química puede llevarse a cabo tanto sobre los almidones nativos como también sobre los productos de degradación. Del mismo modo es posible transformar los almidones, químicamente modificados, a continuación en sus productos de degradación químicamente modificados.

ES 2 285 470 T3

La esterificación de los almidones o bien de los productos de degradación del almidón puede llevarse a cabo tanto con ácidos inorgánicos como con ácidos orgánicos, con sus anhídridos o con sus cloruros. Los almidones esterificados usuales son los almidones o bien los productos de degradación del almidón fosfatados y/o acetilados. Puede llevarse a cabo una eterificación de los grupos OH, por ejemplo, con compuestos halogenados orgánicos, con epóxidos o con sulfatos en solución alcalina acuosa. Ejemplos de éteres adecuados son los alquiléteres, los hidroxialquiléteres, los carboxialquiléteres, los aliléteres y los éteres catiónicamente modificados, por ejemplo el (trisalquilamonio)alquiléter y el (trisalquilamonio)hidroxialquiléter. Según el tipo de la modificación química, los almidones o bien los productos de degradación del almidón pueden ser neutros, catiónicos, aniónicos o anfífilos. La obtención de los almidones y de los productos de degradación del almidón, modificados, es conocida por el técnico en la materia (véase la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., tomo 25, páginas 12 hasta 21 y la literatura allí citada).

En una forma de realización de la presente invención se emplearán productos de degradación del almidón solubles en agua y sus derivados químicamente modificados, que pueden ser obtenidos mediante hidrólisis, por oxidación o por degradación enzimática de los almidones nativos o de los derivados del almidón químicamente modificados. Tales productos de degradación del almidón se denominan también como almidones azucarados (véase la publicación G. Tegge, Stärke und Stärkederivate, EAS Verlag, Hamburg 1984, página 220 y siguientes). Los almidones azucarados y sus derivados pueden ser adquiridos como tales en el comercio (por ejemplo los productos C*Pur[®] 01906, 01908, 01910, 01912, 01915, 01921, 01924, 01932 o 01934 de la firma Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld) o pueden fabricarse mediante degradación de los almidones usuales en el comercio según métodos conocidos, por ejemplo mediante hidrólisis por oxidación con peróxidos o hidrólisis enzimática a partir de los almidones o de los almidones químicamente modificados. Son convenientes los productos de degradación del almidón obtenibles por hidrólisis, que no tengan otra modificación química.

En la forma de realización, anteriormente citada, se emplearán los productos de degradación del almidón o bien los productos de degradación del almidón, químicamente modificados, con un peso molecular, promedio en peso M_w en el intervalo desde 1.000 hasta 30.000 Daltons y de una manera muy preferente en el intervalo desde 3.000 hasta 10.000 Daltons. Tales almidones son completamente solubles en agua a 25°C y a 1 bar, encontrándose la solubilidad, por regla general, por encima del 50% en peso, lo cual se ha revelado como especialmente favorable para la obtención de los copolímeros según la invención, en medio acuoso. En particular pueden emplearse, de manera ventajosa, los productos C*Pur[®] 01906 (M_w aproximadamente 20.000) y C*Pur[®] 01934 (M_w aproximadamente 3.000).

Las indicaciones sobre el peso molecular de los productos de degradación del almidón anteriormente citados o bien de los productos de degradación del almidón, químicamente modificados, se basan en las determinaciones por medio de la cromatografía de permeación de gel bajo las condiciones siguientes:

35

Columna:	3 piezas de 7,5 x 600 mm de hacer cargadas con gel TSK G 2000 PW y G 4000 PW. Anchura de los poros: 5 μ m.
Eluyente:	Agua desionizada
Temperatura:	20 hasta 25°C (temperatura ambiente)
Detección:	Refractómetro diferencial (por ejemplo ERC 7511)
Flujo:	0,8 ml/min. bomba: (por ejemplo ERC 64.00)
Válvula de inyección:	20 μ l válvula: (por ejemplo VICI válvula de 6 vías)
Evaluación:	Programa de ordenador Bruker Chromstar GPC
Calibración:	La calibración se llevó a cabo en el intervalo de bajos pesos moleculares con glucosa, rafinosa, maltosa y maltopentosa. Para el intervalo de pesos moleculares elevados se utilizaron patrones de pululano con una polidispersidad < 1,2.

65

ES 2 285 470 T3

Las cantidades empleadas en el procedimiento presente de compuestos huésped macromolecular, soluble en agua, supone, por regla general, desde 0,1 hasta 50 partes en peso, frecuentemente desde 0,2 hasta 20 partes en peso y a menudo desde 0,5 hasta 10 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso del monómero A y/o del monómero B.

Mediante la variación específica de los monómeros A y/o B es posible, según la invención, preparar dispersiones acuosas de polímeros, cuyos polímeros presenten una temperatura de transición vítrea o bien un punto de fusión en el intervalo desde -60 hasta 270°C.

Con la temperatura de transición vítrea T_g quiere indicarse el valor límite de la temperatura de transición vítrea al que tiende ésta según la publicación de G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, tomo 190, página 1, ecuación 1) a medida que aumenta el peso molecular. La temperatura de transición vítrea o bien el punto de fusión se determina según el procedimiento DSC (Análisis Calorimétrico Diferencial -Differential Scanning Calorimetry-, 20 K/min, medida del punto central -midpoint-, DIN 53765).

De acuerdo con la publicación de Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según la publicación Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, tomo 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) se cumple para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos como máximo ligeramente reticulados, con una buena aproximación:

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

donde x^1, x^2, \dots, x^n significan los segmentos másicos de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ significan las temperaturas de transición vítrea en grados Kelvin de los polímeros constituidos respectivamente por uno solo de los monómeros 1, 2, ..., n. Los valores T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y han sido indicados por ejemplo en la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992, otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros están constituidas por las publicaciones de J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, New York 1966, 2ª Ed. J. Wiley, New York 1975, y 3ª Ed. J. Wiley, New York 1989).

Las dispersiones acuosas de polímeros, accesibles según el procedimiento de la invención, presentan, frecuentemente, polímeros cuya temperatura mínima para la formación de película MFT $\leq 80^\circ\text{C}$, frecuentemente $\leq 50^\circ\text{C}$ o $\leq 30^\circ\text{C}$. Puesto que ya no puede medirse la MFT por debajo de 0°C , el límite inferior de la MFT puede indicarse únicamente por medio de los valores de T_g . La determinación de la MFT se lleva a cabo según DIN 53787.

Frecuentemente, en las dispersiones acuosas de polímeros obtenidas, se descontarán los contenidos residuales en monómeros no convertidos por medio de métodos químicos y/o físicos igualmente conocidos por el técnico en la materia [véanse por ejemplo las publicaciones EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115].

Las dispersiones acuosas de polímeros, que se obtienen según la invención, son estables frecuentemente durante varias semanas o meses y, por regla general, prácticamente no presentan, durante este tiempo, disgregación de las fases, ni sedimentaciones, ni formación de coágulos. Éstas son adecuadas, de forma especialmente preferente, como agentes aglutinantes en la fabricación de pegamentos, tales como por ejemplo pegamentos sensibles a la presión, pegamentos para el sector de la construcción o pegamentos para el sector industrial, masas sellantes, revoques de material sintético y pinturas, tales como por ejemplo para el estucado del papel, tintas en dispersión o para tintas de impresión y barnices de impresión para la impresión de láminas de material sintético así como para la fabricación de telas no tejidas o para la fabricación de capas de protección y barreras contra el vapor de agua, tal como por ejemplo en el caso de la imprimación. Del mismo modo estas dispersiones acuosas de polímeros pueden emplearse para la modificación de agentes aglutinantes minerales o de otros materiales sintéticos.

Del mismo modo, debe observarse que las dispersiones acuosas de polímeros, que pueden ser obtenidas según la invención, pueden secarse de manera sencilla para dar polvos de polímeros redispersables (por ejemplo secado por liofilización o secado por pulverización). Esto es válido especialmente cuando la temperatura de transición vítrea del polímero A o B preponderante desde el punto de vista cuantitativo en la dispersión acuosa de los polímeros sea, por regla general, $\geq 50^\circ\text{C}$, frecuentemente $\geq 60^\circ\text{C}$ o $\geq 70^\circ\text{C}$, usualmente $\geq 80^\circ\text{C}$ o $\geq 90^\circ\text{C}$ o bien $\geq 100^\circ\text{C}$. Los polvos de polímeros son adecuados igualmente como agentes aglutinantes en pegamentos, en masas sellantes, en revoques de material sintético y en pinturas, así como para la fabricación de telas no tejidas o para la modificación de agentes aglutinantes minerales tales como por ejemplo el mortero o el cemento, o como aditivos modificadores en otros materiales sintéticos.

Además, es posible someter a las dispersiones acuosas de polímeros, que pueden ser obtenidas según la invención, a una etapa de coagulación, conocida por el técnico en la materia, con lo cual se coagula el polímero y puede separarse del medio acuoso por simple filtración. El secado subsiguiente proporciona un polímero, que puede ser empujado especialmente para la modificación de otros materiales sintéticos así como para la fabricación de piezas moldeadas, especialmente mediante el procedimiento de colada por inyección o mediante el procedimiento de extrusión así como para el recubrimiento de superficies.

ES 2 285 470 T3

El procedimiento, según la invención, abre una vía económica, ecológica, preparativamente sencilla y ampliamente adecuada desde el punto de vista de la seguridad en el trabajo para nuevos sistemas acuosos de polímeros, que combinan las ventajas de la polimerización iniciada por medio de radicales y de la polimerización catalizada con complejos de metales de transición.

5

La presente invención se explicará con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos

10 Ejemplo 1

Obtención del diacetato de [1,3-bis(di(n-hidroxipentil)fosfino)propano]-paladio(II) (según la publicación Lindner et al., J. Organomet. Chem. 2000, 602, página 173 y siguientes)

15 Se introdujeron, mediante pesada por diferencia, 642 mg (1,25 mmoles) de 1,3-bis(di(n-hidroxipentil)fosfino)propano a 20 hasta 25°C (temperatura ambiente), bajo atmósfera de argón, en un tubo de Schlenk y se disolvieron en 20 ml de diclorometano anhidro, desgasificado (Aldrich GmbH). Se disolvieron en un segundo tubo de Schlenk 286 mg (1,27 mmoles) de acetato de paladio(II) (99% en peso, Aldrich GmbH) en 20 ml de diclorometano anhidro, desgasificado, a temperatura ambiente, bajo agitación. La solución de 1,3-bis(di(n-hidroxipentil)fosfino)propano se
20 añadió, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón, en el transcurso de 10 minutos a la solución del acetato de paladio, a continuación se agitó durante 30 minutos y finalmente se eliminó el disolvente en vacío (aproximadamente 1 mbar absoluto). Se obtienen 925 mg (rendimiento: 99%) de diacetato de [1,3-bis(di(n-hidroxipentil)fosfino)propano]-paladio(II) en forma de un aceite amarillo-parduzco.

25 Ejemplo 2

a) *Polimerización de 1-butenol/monóxido de carbono en medio acuoso catalizada con complejo de metal de transición*

Se disolvieron sucesivamente, en 2.000 ml de agua desionizada, a temperatura ambiente, 200 mg de diacetato de
30 [1,3-bis(di(n-hidroxipentil)fosfino)propano]-paladio(II) procedente del ejemplo 1, 25,6 g de una solución acuosa al 1% en peso de ácido tetrafluorobórico (Aldrich GmbH) y 10 g de dodecilsulfato de sodio (99% en peso, Aldrich GmbH) bajo agitación y atmósfera de nitrógeno. La mezcla se transfirió a un autoclave de acero de 9 litros con agitador mecánico y camisa de calefacción eléctrica. A continuación se condujeron a través del autoclave de acero, a temperatura ambiente, 1.600 g de 1-butenol. A continuación se introdujo a presión, bajo agitación, a temperatura ambiente, monóxido de
35 carbono hasta que se alcanzó en el autoclave una presión de 50 bares. El contenido del autoclave se calentó hasta 60°C bajo agitación y la presión del monóxido de carbono se reguló a 60 bares y se agitó durante 10 horas manteniéndose constante esta presión de monóxido de carbono. Tras refrigeración del contenido del autoclave hasta una temperatura de 40°C aproximadamente y descompresión hasta 4 bares (absolutos) se transfirió el contenido del autoclave a un
40 recipiente de vidrio de 5 litros con un agitador mecánico, con tubo de introducción de gases y con tubo para la salida de gases y, en este caso, se descomprimió hasta la presión atmosférica. A continuación se eliminaron el 1-butenol o bien el monóxido de carbono que no habían desaparecido por reacción mediante paso a su través, durante una hora, de nitrógeno a 40°C aproximadamente. De este modo, se obtuvieron 2.580 g de una dispersión acuosa de polímeros. El contenido en materia sólida de la dispersión de polímeros se determinó, tras filtración a través de un filtro de 60 µm, en un 23% en peso, referido a la dispersión acuosa de polímeros obtenida tras la filtración. El contenido del coagulado
45 remanente sobre el tamiz se determinó en un 0,7% en peso, referido a la dispersión acuosa de polímeros empleada. El tamaño de las partículas, promedio en peso D_{w50} de las partículas polímeras obtenidas fue de 112 nm. La dispersión acuosa de polímeros, obtenida, era estable y no mostró disgregación de las fases ni sedimentaciones en el transcurso de 10 semanas.

50 El contenido en coagulado se determinó, en general, filtrándose la dispersión acuosa de polímeros, obtenida, a través de un tejido filtrante de 60 µm. El tejido filtrante se enjuagó a continuación con 100 ml de agua desionizada y se secó en un armario para el secado a 100°C y a presión atmosférica hasta constancia de peso. A partir de la diferencia de peso del tejido filtrante antes de la filtración y del tejido filtrante después de la filtración y del secado se determinó el contenido en coagulado de la dispersión acuosa de polímeros, referido respectivamente a la dispersión acuosa de
55 polímeros antes de la filtración.

El contenido en materia sólida se determinó, en general, secándose aproximadamente 1 g de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida después de la filtración, en un crisol abierto de aluminio con un diámetro interno de 3 cm aproximadamente en un armario para el secado a 100°C y a presión atmosférica hasta constancia de peso. Para la
60 determinación del contenido en materia sólida se llevaron a cabo respectivamente dos mediciones independientes y se formó el valor medio correspondiente. El contenido en materia sólida se refiere respectivamente a la dispersión acuosa de polímeros después de la filtración.

El tamaño de las partículas se determinó bien según el método por análisis por ultracentrifugación (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 1984 (185), páginas 1025 hasta 1039) o se determinó mediante la dispersión dinámica de la luz (Autosizer IIC de la firma Malvern Instruments, Inglaterra) dándose el diámetro medio de la evaluación
65 acumulativa [cumulant z-average] de la función de autocorrelación medida según la norma ISO 13321.

ES 2 285 470 T3

Se dispusieron 10 ml de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida, en una cápsula de polietileno con un diámetro interno de 5 cm aproximadamente y se secaron durante 24 horas a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%. Se obtuvo una película de polímero frágil, agrietable. La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó en 9°C. Además, el polímero presenta también un amplio espectro del punto de fusión desde 80 hasta 120°C. La determinación de la temperatura de transición vítrea o bien del punto de fusión (intervalo de fusión) se llevó a cabo en general según DIN 53765 mediante un dispositivo DSC 820, serie TA 8000 de la firma Mettler-Toledo.

El peso molecular de la película seca de los polímeros se determinó mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) (hexafluoroisopropanol con un 0,05% en peso de sal de potasio del ácido trifluoroacético; la calibración se llevó a cabo con un patrón de poliácido de distribución estrecha de la firma PSS con pesos moleculares de $M = 505$ hasta $M = 2.740.000$; los intervalos de elución, situados fuera de este intervalo se estimaron por extrapolación; la detección se llevó a cabo con un calorímetro diferencial HP 1100 de la firma Hewlett Packard). En este caso el peso molecular promedio en número M_n fue de 9.000 g/mol y el peso molecular promedio en masa M_w fue de 21.000 g/mol.

b) *Polimerización en emulsión por medio de radicales en presencia de la dispersión de policetona a)*

Se dispusieron, bajo atmósfera de nitrógeno, en un reactor de vidrio, que estaba termostatado en un baño de calefacción y que estaba equipado con un agitador mecánico, con un refrigerante de reflujo y con dos recipientes de alimentación agitados, 265,5 g de la dispersión acuosa de policetona a). El recipiente de alimentación 1 se cargó con una emulsión, constituida por 119 g de agua desionizada, 4,8 g de una solución acuosa al 15% en peso de n-dodecilsulfonato de sodio, 119 g de acrilato de n-butilo y 1,2 g de ácido acrílico. El recipiente de alimentación 2 se cargó con una solución constituida por 0,84 g de peroxodisulfato de sodio y 40 g de agua desionizada.

El contenido de la carga previa se calentó, bajo agitación y atmósfera de nitrógeno, hasta 80°C, se combinó con 4 g de la alimentación 2 y se agitó durante 10 minutos. A continuación se añadió la alimentación 1, de manera continua, en el transcurso de una hora y el resto de la alimentación 2, de manera continua, en el transcurso de hora y media, a la temperatura anteriormente citada y a continuación se refrigeró hasta la temperatura ambiente.

La dispersión acuosa de polímeros, obtenida, presentaba un contenido en coagulado del 0,5% en peso y el contenido en materia sólida se determinó en un 33% en peso. El tamaño de las partículas, promedio en peso D_{w50} de las partículas polímeras obtenidas fue de 188 nm.

Se introdujeron 10 ml de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida, en una cápsula de polietileno con un diámetro interno de 5 cm aproximadamente y se secaron durante 24 horas a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%. Se obtuvo una película de polímero cerrada flexible así como transparente. La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó en 40°C. Además, el polímero presentaba todavía un amplio espectro del punto de fusión desde aproximadamente 80 hasta 120°C.

Ejemplo 3

Se diluyó con agua desionizada, hasta un contenido en materia sólida del 10% en peso, una dispersión de poliestireno, preparada mediante polimerización en emulsión por medio de radicales, con un diámetro de las partículas promedio en peso D_{w50} de 30 nm y con un índice de polidispersidad $< 1,5$.

Se combinaron 100 ml de esta dispersión acuosa de poliestireno en un tubo de Schlenk, con 10 ml de una solución al 10% en peso del diacetato de [1,3-bis(di(n-hexil)fosfino)propano]-paladio(II) (preparada de manera análoga a la del ejemplo 1) en estireno y se agitaron durante 24 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se habían hinchado las partículas de poliestireno con solución estirénica del catalizador y ya no podían reconocerse gotículas separadas de estireno (microscopio de luz; aumento: 40 veces).

Se introdujeron, bajo agitación, 10 g de la dispersión de poliestireno "hinchada", precedentemente citada, bajo atmósfera de nitrógeno, en 2.000 g de agua desionizada y se combinaron, sucesivamente, a temperatura ambiente, con 12 g de una solución al 1% en peso de ácido tetrafluorobórico en agua desionizada, 10 g de dodecilsulfato de sodio (firma Aldrich GmbH) y 20 g de ciclodextrina Cavasol® W7 M (firma Wacker-Chemie GmbH). La mezcla acuosa se transfirió a un autoclave de acero, de 9 litros, con agitador mecánico y con camisa de calefacción eléctrica. A continuación se dosificaron al autoclave, también a temperatura ambiente, 100 g de 1-hexeno, se hizo pasar a su través monóxido de carbono a una presión de 50 bares y se calentó el contenido del autoclave hasta 60°C. En este caso se reguló la presión del monóxido de carbono a un valor constante de 60 bares. Se dosificaron, durante 10 horas, 900 g de 1-hexeno a través de una bomba HPLC bajo agitación y a presión constante del monóxido de carbono. A continuación se dejó la mezcla de la reacción durante 2 horas a esta temperatura, se descomprimió el autoclave hasta 4 bares y el contenido del autoclave se transfirió a un recipiente de vidrio, de 5 litros, equipado con un agitador mecánico así como con un tubo para la introducción de gases y con un tubo para la salida de gases. Mediante el paso, durante una hora, de nitrógeno gaseoso a través de la dispersión acuosa, calentada a 70°C, se eliminó el 1-hexeno no consumido por la reacción. Se obtuvieron de este modo 2.830 g de una dispersión acuosa de polímeros. La dispersión acuosa de polímeros, obtenida, presentaba un contenido en coagulado del 0,1% en peso. El contenido en materia sólida se determinó en un 28% en peso. El tamaño de las partículas medio, determinado con ayuda de la dispersión dinámica de la luz, de las partículas polímeras obtenidas fue de 260 nm.

ES 2 285 470 T3

Se introdujeron 10 ml de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida, en una cápsula de polietileno con un diámetro interno de 5 cm aproximadamente y se secaron durante 24 horas a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%. Se obtuvo una película quebradiza, cerrada. La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó con un valor de -10°C.

5

Se determinó el peso molecular de la película de polímeros, obtenida, por medio de la cromatografía de permeación de gel. En este caso el peso molecular, promedio en número, M_n fue de 8.600 g/mol y el peso molecular promedio en masa M_w fue de 20.000 g/mol.

10 Ejemplo 4

a) *Obtención de una dispersión de polietileno catalizada con complejo de metal de transición*

Se disolvieron 19 mg de tetraclorobenzoquinona (firma Aldrich GmbH) bajo atmósfera de argón en un tubo de Schlenk en una mezcla anhidra y desgasificada constituida por 4 g de tolueno, 0,2 g de hexadecano y 1 ml de metanol, a la solución se le añadieron, a continuación, bajo agitación, a temperatura ambiente, 18 mg de trifenilfosfano y 20 mg de bis(ciclooctadieno)níquel(0) (firma Strem Chemicals Inc.) y la solución obtenida se agitó durante 30 minutos. A esta solución se le añaden, a continuación, bajo agitación, 95 ml de una solución al 1% en peso de dodecilsulfato de sodio en agua desionizada, formándose una macroemulsión de aceite-en-agua. Con ayuda de un microfluidizador (tipo 120 de la firma Microfluidics Corp.) se preparó a partir de la misma una denominada miniemulsión mediante homogeneización a alta presión a 750 bares. El tamaño medio de las gotículas de la emulsión se determinó por medio de la dispersión dinámica de la luz casi elástica con un dispositivo Coulter N4 Plus Particle Analyzer de la firma Coulter Scientific Instruments con un valor de 150 nm. La miniemulsión acuosa, obtenida, se transfirió, bajo atmósfera de argón, a un autoclave de 300 ml, equipado con un agitador mecánico, con calefacción eléctrica así como con dos alimentaciones separadas. A continuación se hizo pasar eteno, bajo agitación, a través de la misma a una presión de 50 bares y se calentó la mezcla de la reacción a 50°C bajo presión constante de eteno y se mantuvo durante dos horas, bajo agitación, a esta temperatura. A continuación se tomó una muestra de 5 ml a través de un tubo ascendente. El contenido en materia sólida de la dispersión de polímeros, obtenida, se determinó en un 19% en peso.

La dispersión acuosa de polímeros, obtenida, se introdujo en una cápsula de polietileno con un diámetro interno de 5 cm aproximadamente y se secó durante 24 horas a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%. Se obtuvo una película de polímeros incolora, agrietable sin temperatura de transición vítrea detectable. Sin embargo el polímero presentó un punto de fusión de 126°C aproximadamente.

Se determinó para la película de polímeros, obtenida, el peso molecular promedio de GPC (o-xileno; la calibración se llevó a cabo con poliestireno de distribución estrecha de la firma PSS con pesos moleculares de $M = 400$ hasta $M = 2,5$ millones g/mol; los intervalos de elución que se encuentran fueran de este intervalo se estimaron mediante extrapolación; la detección se llevó a cabo con un refractómetro diferencial HP 1100 de la firma Hewlett Packard). En este caso, el peso molecular, promedio en número, M_n fue de 6.000 g/mol y el peso molecular, promedio en masa, M_w fue de 16.000 g/mol.

b) *Polimerización en emulsión por medio de radicales en presencia de la dispersión de polietileno a)*

Se aumentó la temperatura del contenido del autoclave, obtenido en a), manteniéndose la presión de eteno, desde 50 hasta 85°C. A continuación se dosificaron, bajo agitación, 5 g de una alimentación 1, constituida por una emulsión de 60 g de acetato de vinilo, 40 g de agua desionizada, 0,2 g de Mowiol 4088 (alcohol polivinílico de la firma Clariant) y 0,5 g de dodecilsulfato de sodio (firma Aldrich GmbH) en el autoclave. Al cabo de 5 minutos se dosifican, comenzando de manera simultánea, a través de dos alimentaciones separadas, el resto de la alimentación 1 y la cantidad total de la alimentación 2, constituida por una solución de 1 g de peroxodisulfato de sodio en 5 g de agua desionizada, durante 1,5 horas. Al cabo de un tiempo de reacción final de media hora se refrigeró el contenido del autoclave hasta la temperatura ambiente y se descomprimió hasta la presión atmosférica.

La dispersión acuosa de polímeros se filtró a través de un tejido filtrante de 60 μm , encontrándose únicamente trazas de coagulado. El contenido en materia sólida de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida, fue del 38% en peso y el tamaño medio de las partículas polímeras, determinado mediante dispersión dinámica de la luz, fue de 210 nm.

Se dispusieron 10 ml de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida, en una cápsula de polietileno con un diámetro interno de 5 cm aproximadamente y se secaron durante 24 horas a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%. Se obtuvo una película flexible, clara. La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó con un valor de 5°C. Además el polímero presentaba todavía un punto de fusión de 120°C aproximadamente.

Ejemplo 5

65 a) *Obtención de una dispersión de polibutadieno catalizada con complejo de metal de transición*

Se introdujeron, mediante pesada por diferencia, en un tubo de Schlenk con agitador magnético, bajo atmósfera de argón, 82 mg de octanoato de cobalto(II) (firma Strem Chemicals Inc.) y a continuación se enfrió el tubo de

ES 2 285 470 T3

Schlenk a -10°C con un criostato. A continuación se condensaron en el tubo de Schlenk aproximadamente 300 mg de 1,3-butadieno (en abreviatura butadieno), seguidamente se añadieron 470 mg de una solución al 30% en peso de triisobutilaluminio en tolueno (firma Aldrich GmbH) y la mezcla obtenida se agitó durante 10 minutos a -10°C . La mezcla se transfirió a un autoclave de acero, inertizado con nitrógeno, termostataado a 50°C , con un volumen de 300 ml, en el que se habían cargado previamente 100 ml de agua desionizada y desgasificada, 1 g de dodecilsulfato de sodio, 18 mg de disulfuro de carbono y 30 g de butadieno. Se dejó reaccionar la mezcla de la reacción durante 2 horas a 50°C bajo agitación. A continuación se retiró una muestra de 5 ml a través de un tubo ascendente.

El contenido en materia sólida de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida, fue del 18% en peso y el tamaño medio de las partículas polímeras, determinado mediante la dispersión dinámica de la luz, fue de 230 nm.

Se introdujo 1 ml de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida, en una cápsula de polietileno con un diámetro interno de 5 cm aproximadamente y se secó durante 24 horas a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%. Se obtuvo un polvo blanco. La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó con un valor de -17°C . Además el polímero presentaba todavía un punto de fusión de 175°C aproximadamente.

b) Polimerización en emulsión por medio de radicales en presencia de la dispersión de polibutadieno a)

El contenido del autoclave, obtenido en a) se calentó a 90°C bajo agitación, a continuación se le dosificó 1 g de una alimentación 3 y la mezcla se agitó durante 10 minutos a la temperatura de reacción precedentemente indicada. A continuación se dosificaron, comenzando de manera simultánea, la cantidad total de la alimentación 1 y de la alimentación 2 en el transcurso de 2 horas y la cantidad restante de la alimentación 3 en el transcurso de 2,5 horas. Una vez concluida la dosificación de la alimentación 3 se continuó agitando a la temperatura de la reacción durante otros 15 minutos, a continuación se refrigeró a 30 hasta 35°C aproximadamente y el contenido del reactor se descomprimió a presión atmosférica. Para el empobrecimiento del butadieno no convertido se hizo pasar a continuación aproximadamente durante una hora nitrógeno gaseoso a través de la dispersión acuosa de polímeros obtenida.

Alimentación 1:	50 g de butadieno
Alimentación 2:	Emulsión acuosa, formada por 50 g de estireno, 1 g de ácido acrílico, 0,2 g de terc.-dodecilmercaptano, 3,0 g de una solución acuosa al 28 % en peso de Texapon® NSO (firma Cognis) y 40 g de agua desionizada
Alimentación 3:	0,5 g de peroxodisulfato de sodio disueltos en 10 g de agua desionizada

La dispersión acuosa de polímeros, obtenida, presentaba un contenido en coagulado del 0,4% en peso y el contenido en materia sólida se determinó con un valor del 46% en peso. El tamaño medio de las partículas polímeras obtenidas, determinado con ayuda de la dispersión dinámica de la luz, fue de 303 nm.

Se introdujeron 10 ml de la dispersión acuosa de polímeros, obtenida, en una cápsula de polietileno con un diámetro interno de 5 cm aproximadamente y se secaron durante 24 horas a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%. Se obtuvo una película clara, flexible. La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó con un valor de -5°C . Además el polímero presentaba todavía un punto de fusión de aproximadamente 170°C .

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros mediante polimerización de, al menos, un monómero B etilénicamente insaturado en medio acuoso en presencia de partículas de, al menos, un polímero A (partículas polímeras A) y de, al menos, un agente dispersante, **caracterizado** porque se lleva a cabo la polimerización de, al menos, un monómero B, etilénicamente insaturado, en presencia de partículas polímeras A con un diámetro de las partículas, promedio en peso, ≥ 1 nm, habiéndose obtenido el polímero A bien

a) mediante una polimerización iniciada con, al menos, un iniciador por medio de radicales o

b) mediante una polimerización iniciada con, al menos, un complejo de metal de transición

de al menos un monómero A etilénicamente insaturado (monómero A)

y la polimerización de, al menos, un monómero B etilénicamente insaturado (monómero B) se inicia

i) en el caso a) por medio de, al menos, un complejo de metal de transición y

ii) en el caso b) por medio de, al menos, un iniciador por medio de radicales.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación cuantitativa entre el polímero A y, al menos, un monómero B está comprendida entre 1:1.000 hasta 1.000:1.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque las partículas polímeras A se emplean en forma de una dispersión acuosa primaria.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la polimerización iniciada con, al menos, un complejo de metal de transición de, al menos, un monómero A o B, se lleva a cabo en presencia de monóxido de carbono.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la polimerización iniciada con, al menos, un iniciador por medio de radicales, se lleva a cabo con una mezcla de monómeros A o B, que contiene

desde 50 hasta 99,9% en peso de ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con alcanoles, que presenten desde 1 hasta 12 átomos de carbono y/o con estireno, o

desde 50 hasta 99,9% en peso de estireno y/o de butadieno, o

desde 50 hasta 99,9% en peso de cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno, o

desde 40 hasta 99,9% en peso de acetato de vinilo, de propionato de vinilo, de ésteres de vinilo del ácido versático y/o del éster de vinilo de los ácidos grasos de cadena larga.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la polimerización iniciada con, al menos, un complejo de metal de transición, se lleva a cabo con eteno, con propeno, con 1-buteno, con 1-penteno, con 1-hexeno, con 1-octeno o con 1-deceno como monómero principal A o B con una proporción $\geq 50\%$ en peso, referido a la cantidad total de monómeros empleada para la polimerización.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la polimerización del monómero B se lleva a cabo en presencia de un compuesto huésped macromolecular, soluble en agua, que presenta una cavidad hueca hidrófoba y una envoltura hidrófila.