

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 012 542**

51 Int. Cl.:

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2022** **E 22171949 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024** **EP 4273176**

54 Título: **Preparación de copolímeros de metacrilato de alquilo y poliéster mediante polimerización en suspensión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2025

73 Titular/es:

**RÖHM GMBH (100.00%)
Deutsche-Telekom-Allee 9
64295 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**KELLER, DR., BRUNO;
BERNHARDT, DR., STEFAN y
LOTZ, JANOS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 012 542 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

Preparación de copolímeros de metacrilato de alquilo y poliéster mediante polimerización en suspensión

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de (met)acrilato de alquilo y poliéster mediante polimerización en suspensión, así como a los copolímeros de (met)acrilato de alquilo y poliéster preparados de esta manera. En particular, el procedimiento según la invención evita el uso de estireno en la preparación. Los copolímeros de (met)acrilato de alquilo y poliéster preparados según la invención se pueden emplear, en particular, como aglutinantes en tintas de impresión.

Estado de la técnica

- 10 El documento WO 2007/098819 A1 describe una composición que contiene un copoliéster, un homopolímero o copolímero de (met)acrilato y un copolímero de injerto elaborado a partir de estos dos. La preparación tiene lugar en ausencia de estireno como polimerización en solución o en masa.

- 15 La composición descrita en el documento WO 2007/098819 A1 tiene ya buenas propiedades como inductor de fases y, por lo tanto, puede emplearse como aglutinante para tintas de impresión. No obstante, su producción es compleja y costosa. Además, la composición descrita en el documento WO 2007/098819 A1 se obtiene como composición disuelta durante la preparación como polimerización en solución, de modo que el disolvente en el uso posterior de la composición está determinado por el disolvente empleado en la polimerización en solución, en particular acetato de propilo. De este modo, el usuario pierde la libertad de elegir el disolvente cuando utilice la composición posteriormente.

- 20 El documento JP 11158204 describe la polimerización en suspensión de una mezcla de monómeros que contiene estireno y un poliéster etilénicamente insaturado, utilizando poli(alcohol vinílico) como emulsionante. Mediante el procedimiento descrito se generan partículas poliméricas de tamaño uniforme.

El documento JP 09241490 describe la polimerización en suspensión de una mezcla de monómeros que contiene un poli(tereftalato de etileno), un monómero vinílico y una carboxamida insaturada en presencia de un catalizador de germanio. El polímero obtenido se puede utilizar, entre otros, para la producción de películas y cuerpos moldeados.

- 25 El documento EP 0 462 785 describe una composición de resina para tóner que comprende un producto de polimerización en suspensión a base de un poliéster, un monómero vinílico y un monómero divinílico. El poliéster es un policondensado a base de ácido tereftálico, ácido isoftálico, un hidroxifenilpropano y diversos glicoles.

- 30 Los copolímeros de monómeros vinílicos y poliésteres descritos en el estado de la técnica no presentan, en parte, propiedades suficientemente buenas para su uso como inductores de fases y como aglutinantes en tintas de impresión. Además, en parte contienen estireno. Sin embargo, en diversas aplicaciones, tales como, por ejemplo, en zonas de contacto con alimentos o artículos con los que los niños entran en contacto directo, los monómeros aromáticos tales como estireno son indeseables, si no prohibidos. Además, los monómeros aromáticos provocan frecuentemente olores desagradables cuando los copolímeros se utilizan posteriormente.

Cometido

- 35 Por lo tanto, existía la necesidad de un procedimiento para la preparación de mezclas poliméricas que contengan copolímeros de (met)acrilato de alquilo y poliéster, que no presente los inconvenientes de los procedimientos descritos en el estado de la técnica o los presente en medida reducida. Además, la mezcla polimérica que contiene el copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster debería ser especialmente adecuada como aglutinante en tintas de impresión.

Solución

- 40 Este problema se resolvió mediante un procedimiento para producir una mezcla polimérica que contiene un copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster, que comprende las etapas:

- 45 a) proporcionar una primera fase líquida que contiene al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo y al menos un poliéster disuelto en el monómero de (met)acrilato de alquilo,
 b) proporcionar una segunda fase líquida que contiene agua y al menos un coadyuvante de suspensión disperso en ella,
 c) dispersar la primera fase líquida en la segunda fase líquida, formándose gotas de la primera fase líquida en la segunda fase líquida,
 d) polimerizar el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo contenido en la primera fase líquida y el al menos un poliéster para obtener la mezcla polimérica que contiene el copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster,

- 50 en el que la polimerización en la etapa d) se inicia mediante al menos un iniciador que se proporciona en la primera fase líquida en la etapa a) o en la segunda fase líquida en la etapa b), en donde el al menos un poliéster comprende unidades

de ácido policarboxílico y unidades de polirol, estando el al menos un poliéster en el intervalo de 0,1 a 10 % en moles de unidades de ácido policarboxílico con doble enlace C-C, referido a la cantidad total de unidades de ácido policarboxílico.

5 Sorprendentemente se encontró que mediante el procedimiento según la invención se pueden preparar mezclas poliméricas que son adecuadas como aglutinantes para tintas de impresión y que, en particular con poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polipropileno (PP), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y poliestireno (PS), presentan una muy buena adherencia. Al mismo tiempo se puede prescindir del empleo de estireno en el procedimiento según la invención.

10 El procedimiento según la invención permite, además, una preparación rápida y exenta de disolventes de mezclas poliméricas. Mediante el procedimiento según la invención las mezclas poliméricas se pueden obtener en forma de un sólido, sin que sea necesaria una laboriosa eliminación de disolventes. No hay limitación alguna a un disolvente determinado en la aplicación de la mezcla polimérica preparada según la invención. Esto es especialmente ventajoso si las mezclas poliméricas preparadas según la invención se utilizan, por ejemplo, como aglutinantes en tintas de impresión, ya que, por ejemplo, también se pueden utilizar disolventes habituales para tintas de impresión tales como acetato de etilo.

15 Dado que las mezclas poliméricas se obtienen en forma de un sólido esencialmente exento de disolventes, en la aplicación posterior no se produce unión alguna a un sistema disolvente especial, como es el caso, por ejemplo, en la preparación mediante polimerización en solución. Dado que las mezclas poliméricas obtenidas no contienen disolvente alguno, se reducen significativamente sus costes de transporte y almacenamiento.

20 El procedimiento según la invención permite, además, muy buenos rendimientos espacio-tiempo y se pueden emplear sistemas de aparatos conocidos. Al mismo tiempo se evita mediante el procedimiento según la invención la gelificación del copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster contenido en la mezcla polimérica.

Sorprendentemente se encontró, además, que las mezclas poliméricas preparadas según la invención presentan propiedades equiparables a los copolímeros descritos en el estado de la técnica, a pesar de que en una forma de realización preferida del procedimiento según la invención contienen menos poliésteres. El menor contenido de poliésteres se manifiesta también ventajoso sobre los costes totales del procedimiento según la invención.

25 El procedimiento según la invención se describe con más detalle en lo que sigue.

En la etapa a) del procedimiento según la invención se proporciona una primera fase líquida que contiene al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo y al menos un poliéster disuelto en el monómero de (met)acrilato de alquilo.

30 Para proporcionar la primera fase líquida, el al menos un poliéster se disuelve en el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo. La disolución del al menos un poliéster puede tener lugar según todos los métodos conocidos por los expertos en la técnica. Preferiblemente, el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo se lleva a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 45 °C para disolver el al menos un poliéster.

Preferiblemente, la disolución del al menos un poliéster tiene lugar en el (met)acrilato de alquilo bajo agitación.

En la primera fase líquida, el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo y el al menos un poliéster están presentes distribuidos de manera homogénea.

35 La primera fase líquida contiene, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 15 % en peso el al menos un poliéster, preferentemente en el intervalo de 0,5 a 5 % en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo de 2,5 a 3,5 % en peso basado en el peso total de la primera fase líquida.

Por lo tanto, también se prefiere un procedimiento en el que la primera fase líquida contenga el al menos un poliéster en el intervalo de 0,1 a 15 % en peso, referido al peso total de la primera fase líquida.

40 De manera correspondiente, la primera fase líquida contiene, por ejemplo, en el intervalo de 85 a 99,9 % en peso el monómero de (met)acrilato de alquilo, preferentemente en el intervalo de 95 a 99,5 % en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo de 96,5 a 97,5 % en peso basado en el peso total de la primera fase líquida.

45 Preferiblemente, el % en peso del poliéster, del monómero de (met)acrilato de alquilo y del al menos un iniciador descrito más adelante, proporcionados eventualmente en la primera fase líquida, y el comonómero adicional en la primera fase líquida suman hasta 100 % en peso.

Se prefiere que la primera fase líquida no contenga otro disolvente aparte del monómero de (met)acrilato de alquilo.

La primera fase líquida se compone preferiblemente del monómero de (met)acrilato de alquilo, del poliéster y, eventualmente, del iniciador y del otro comonómero.

50 Los % en peso del poliéster, del monómero de (met)acrilato de alquilo y eventualmente del iniciador y del otro comonómero se refieren a los % en peso antes de que el poliéster, el monómero de (met)acrilato de alquilo, el iniciador y el otro comonómero hayan reaccionado entre sí.

- En el marco de la presente invención, se entiende por "monómeros de (met)acrilato de alquilo" tanto monómeros de metacrilato de alquilo como monómeros de acrilato de alquilo. Se prefieren los monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁-C₁₂. Por monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ se entienden ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico, que presentan 1 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo. El radical alquilo puede ser lineal, cíclico y/o ramificado. Además de ello, también puede contener radicales aromáticos.
- En el marco de la presente invención, la expresión "ácido (met)acrílico" comprende tanto ácido acrílico como ácido metacrílico.
- Por ejemplo, los monómeros de (met)acrilato de alquilo según la invención se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isopentilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de laurilo.
- Monómeros de (met)acrilato de alquilo preferidos son metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de isopentilo y mezclas de los mismos.
- Por lo tanto, según la invención también se prefiere un procedimiento en el que el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo se seleccione del grupo formado por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isopentilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.
- El al menos un poliéster se prepara mediante policondensación de ácidos policarboxílicos con polioles. El experto en la materia sabe que en el caso de la policondensación también se pueden emplear derivados de ácidos policarboxílicos, tales como, por ejemplo, sus ésteres alquílicos inferiores y/o sus anhídridos.
- En el marco de la presente invención se entiende por "ácidos policarboxílicos" compuestos que contienen al menos dos grupos carboxilo. Los ácidos policarboxílicos empleados en la policondensación contienen de preferencia exactamente dos grupos carboxilo. Los ácidos policarboxílicos se denominan entonces también ácidos dicarboxílicos.
- Como ácidos policarboxílicos son adecuados los ácidos policarboxílicos conocidos por el experto en la técnica, tales como, por ejemplo, ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos cicloalifáticos y/o ácidos policarboxílicos aromáticos.
- Ácidos policarboxílicos adecuados se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido octadecanodioico, ácido ciclohexanodicarboxílico, así como sus isómeros, ácido bencenodicarboxílico, así como sus isómeros y ácido trimelítico.
- El al menos un poliéster comprende en el intervalo de 0,1 a 10 % en moles, preferentemente en el intervalo de 0,2 a 5 % en moles y de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,5 a 1,5 % en moles unidades de ácido policarboxílico con doble enlace C-C, referido a la cantidad total de unidades de ácido policarboxílico.
- Por lo tanto, para la preparación del poliéster se emplea habitualmente una mezcla de los ácidos policarboxílicos antes mencionados y un ácido policarboxílico insaturado. Por un ácido policarboxílico insaturado se entiende un ácido policarboxílico que contiene al menos un doble enlace C-C. El doble enlace C-C puede estar dispuesto, por ejemplo, en la cadena principal del ácido policarboxílico. Ácidos policarboxílicos de este tipo son, por ejemplo, ácido fumárico, ácido maleico y ácido mesacónico.
- Además de ello, el doble enlace C-C puede estar dispuesto como grupo lateral en el ácido policarboxílico. Un ácido policarboxílico de este tipo es, por ejemplo, el ácido itacónico.
- En el marco de la presente invención también se denomina grupo vinilo un doble enlace C-C, que en el ácido policarboxílico está dispuesto como grupo lateral y comprende una unidad H₂C=C.
- El doble enlace C-C es preferiblemente un grupo vinilo.
- Por lo tanto, según la invención también se prefiere un procedimiento en el que el doble enlace C-C contenido en el al menos un poliéster sea un grupo vinilo.
- Además, según la invención, se prefiere que el grupo vinilo esté presente en una unidad de ácido itacónico. Por lo tanto, se prefiere que las unidades de ácido policarboxílico con dobles enlaces C-C sean unidades de ácido itacónico.
- Por lo tanto, según la invención se prefiere que el al menos un poliéster se prepare/se pueda obtener mediante policondensación de ácidos policarboxílicos y polioles, empleándose ácido itacónico en el intervalo de 0,1 a 10 % en moles, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 5 % en moles y de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,5 a 1,5 % en moles, referido a la cantidad total de ácidos policarboxílicos.

En el marco de la presente invención se entiende por polioles compuestos que contienen al menos dos grupos hidroxilo. Los polioles empleados en la policondensación contienen de preferencia exactamente dos grupos hidroxilo. Los polioles se denominan entonces también dioles.

5 Como polioles son adecuados los polioles conocidos por el experto en la técnica, tales como, por ejemplo, polioles alifáticos, polioles aromáticos y/o eterdioles. Se prefieren los polioles alifáticos.

Polioles adecuados se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 1,3-butiletilpropanodiol, 1,3-metilpropanodiol, metilpentanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, pentaeritrol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, dihidroxinafataleno, eterdioles de los anteriores y mezclas de los mismos.

10 Procedimientos para la preparación de poliésteres son en sí conocidos. Por ejemplo se pueden obtener mediante policondensación de los polioles con los ácidos policarboxílicos o sus ésteres, anhídridos y/o cloruros de ácido en una atmósfera de gas inerte a temperaturas de 100 °C a 260 °C, preferiblemente de 130 °C a 240 °C, en masa fundida o en un modo de proceder azeotrópico, como se describe, p. ej., en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Tomo 14/2, 1-5, 21-23, 40-22, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, en C. R. Martens, Alkyl Resins, 51-59, Reinhold Plastics Appl., Series, Reinhold Publishing Comp., Nueva York, 1961 o en el documento DE 27 35 497.

Según la invención, el al menos un poliéster comprende unidades de ácido policarboxílico y unidades de poliol.

En el marco de la presente invención se entiende por unidades de ácido policarboxílico en el poliéster las que se derivan del ácido policarboxílico. En el marco de la presente invención se entiende por unidades de poliol en el poliéster las que se derivan del poliol. Los bloques de poliéster se forman mediante la condensación del poliol con el ácido policarboxílico. El
20 bloque derivado del ácido policarboxílico en el mismo se denomina unidad de ácido policarboxílico en el marco de la presente invención. El bloque derivado del poliol en el mismo se denomina unidad de poliol en el marco de la presente invención.

Las unidades de ácido policarboxílico son preferiblemente unidades de ácido dicarboxílico que se forman mediante condensación de un ácido dicarboxílico con un poliol. Las unidades de poliol son preferiblemente unidades de diol que se
25 forman mediante condensación de un diol con el ácido policarboxílico. Unidades de ácido policarboxílico especialmente preferidas son unidades de ácido dicarboxílico y las unidades de poliol son unidades de diol. Se forman por condensación de un ácido dicarboxílico con un diol.

Por ejemplo, el al menos un poliéster presenta un índice de OH (índice de hidroxilo) en el intervalo de 5 mg (KOH)/g a 150 mg (KOH)/g, preferiblemente en el intervalo de 10 mg (KOH)/g a 50 mg (KOH)/g.

30 El al menos un poliéster presenta, por ejemplo, un índice de acidez inferior a 10 mg (KOH)/g, preferiblemente inferior a 5 mg (KOH)/g y de forma especialmente preferida inferior a 2 mg (KOH)/g.

El al menos un poliéster tiene por ejemplo un peso molecular medio numérico (Mn) en el intervalo de 700 a 25.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 2.000 a 12.000 g/mol, determinado mediante GPC o HPLC, en cada caso con PMMA como patrón.

35 En la primera fase líquida también puede estar previsto al menos un iniciador. Si el al menos un iniciador se proporciona en la primera fase líquida en la etapa a), entonces preferiblemente no se proporciona iniciador alguno en la segunda fase líquida descrita más adelante en la etapa b).

En el marco de la presente invención, "proporcionado en la primera fase líquida en la etapa a) o en la segunda fase líquida en la etapa b)" significa que preferiblemente el al menos un iniciador solo se proporciona en la primera fase líquida en la etapa a), pero no en la segunda fase líquida en la etapa b) o que el al menos un iniciador se proporciona solo en la segunda
40 fase líquida en la etapa b), pero no en la primera fase líquida en la etapa a).

Se sobreentiende que el al menos un iniciador se proporciona ciertamente de preferencia solo en la primera fase líquida o solo en la segunda fase líquida, pero que el al menos un iniciador se proporciona en el transcurso del procedimiento según la invención, en particular durante al menos una de las etapas c) y d) puede difundir desde la primera fase líquida a la
45 segunda fase líquida o viceversa.

Si el al menos un iniciador se proporciona en la primera fase líquida en la etapa a), habitualmente éste se disuelve asimismo en el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo y, por consiguiente, se presenta como iniciador disuelto en el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo.

50 Por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, del al menos un iniciador se proporciona en la primera fase líquida en la etapa a), referido al peso total de la primera fase líquida.

Preferiblemente, el al menos un iniciador se proporciona en la segunda fase líquida en la etapa b). Por lo tanto, se prefiere que la primera fase líquida se proporcione sin un iniciador.

En una forma de realización alternativa, el al menos un iniciador se proporciona en la primera fase líquida en la etapa a). Se prefiere entonces que la segunda fase líquida se proporcione sin iniciador.

5 Como iniciador son adecuados todos los compuestos conocidos por el experto en la materia que pueden iniciar una polimerización por los radicales. Por ejemplo, el al menos un iniciador se selecciona del grupo que consiste en peróxidos, compuestos azoicos, persulfatos y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el al menos un iniciador se selecciona del grupo que consiste en peróxidos, compuestos azoicos y mezclas de los mismos.

Por lo tanto, también se prefiere un procedimiento, en el que el al menos un iniciador se selecciona del grupo formado por peróxidos, compuestos azoicos y mezclas de los mismos.

10 Peróxidos adecuados se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, peroxodicarbonato de dicitclohexilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de di-terc.-butilo, hidroperóxido de terc.-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroctanoato de terc.-butilo, per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, perneodecanoato de terc.-butilo, perpivalato de terc.-amilo, perpivalato de terc.-butilo, perbenzoato de terc.-butilo, peróxido de di(terc.-amilo) (DTAP), peroxi-(2-etilhexil)carbonato de terc.-butilo (TBPEHC), per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peroxidicarbonato de diisopropilo y peroxidicarbonato de bis(4-t-butilciclohexilo).

15 Compuestos azoicos adecuados se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en 2,2-azobisiso-2,4-dimetilvaleronitrilo, 2,2-azobisisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano), 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo y 4,4'-azobis(ácido cianovalérico).

20 Persulfatos adecuados se seleccionan, por ejemplo, del grupo formado por peroxodisulfato de litio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio y peroxodisulfato de amonio.

Además, la primera fase líquida puede contener adicionalmente otro comonómero. En el marco de la presente invención se entiende por "otro comonómero" un monómero que puede copolimerizarse con el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo. Se sobreentiende que el otro comonómero es diferente del al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo. En el marco de la presente invención, "otro comonómero" significa tanto exactamente otro comonómero como una mezcla a base de dos o más comonómeros.

Otros comonómeros de este tipo son conocidos como tales por el experto en la materia y son, por ejemplo, ácido (met)acrílico, metacrilato de hidroxietilo y/o metacrilato de hidroxipropilo.

Por ejemplo, la primera fase líquida contiene el otro comonómero en el intervalo de 0 a 20 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0 a 10 % en peso, referido al peso total de la primera fase líquida.

30 En una forma de realización de la invención, la primera fase líquida no contiene más comonómero.

Se prefiere particularmente que la primera fase líquida no contenga estireno.

En la etapa b) se proporciona una segunda fase líquida que contiene agua y al menos un coadyuvante de suspensión disperso en ella.

35 Por ejemplo, la segunda fase líquida se puede proporcionar dispersando el coadyuvante de suspensión en agua mientras se agita.

La segunda fase líquida en la etapa b) se puede proporcionar a una temperatura arbitraria, preferiblemente se proporciona a una temperatura en el intervalo de 25 °C a 80 °C, preferiblemente en el intervalo de 37 °C a 65 °C.

40 En la segunda fase líquida, el agua forma habitualmente la fase continua; el coadyuvante de suspensión forma la fase dispersa. Habitualmente, la segunda fase líquida está presente en forma de suspensión. El coadyuvante de suspensión está presente en forma de partículas sólidas en agua.

Como coadyuvantes de suspensión se adecuan todos los coadyuvantes de suspensión conocidos por el experto en la materia tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, sales de ácidos poliacrílicos y/o sistemas de Pickering. Sistemas de Pickering adecuados son, por ejemplo, dióxido de silicio coloidal y/o hidróxido de aluminio. Un sistema de Pickering de hidróxido de aluminio se prepara preferiblemente a partir de sulfato de aluminio y carbonato de sodio (sosa).

45 El coadyuvante de suspensión se selecciona preferentemente del grupo formado por ácidos poliacrílicos, sales de ácidos poliacrílicos y sistemas de Pickering de hidróxido de aluminio.

Por lo tanto, se prefiere un procedimiento en el que el al menos un coadyuvante de suspensión contenido en la segunda fase líquida se seleccione del grupo formado por ácidos poliacrílicos, sales de ácidos poliacrílicos y sistemas de Pickering de hidróxido de aluminio. Por ejemplo, la segunda fase líquida contiene en el intervalo de 0,01 a 10 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,02 a 5 % en peso de coadyuvante de suspensión, referido al peso total de la segunda fase líquida.

De manera correspondiente, la segunda fase líquida contiene, por ejemplo, en el intervalo de 90 a 99,99 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 95 a 99,98 % en peso de agua, referido al peso total de la segunda fase líquida.

- 5 El al menos un iniciador se puede proporcionar en la segunda fase líquida en la etapa b). Si el iniciador se proporciona en la segunda fase líquida en la etapa b), entonces son válidas las mismas afirmaciones y preferencias que anteriormente para el iniciador proporcionado en la primera fase líquida en la etapa a).

Por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 10 % en peso de iniciador se proporciona en la segunda fase líquida en la etapa b), referido al peso total de la segunda fase líquida.

En la etapa c) la primera fase líquida se dispersa en la segunda fase líquida, formándose gotas de la primera fase líquida en la segunda fase líquida,

- 10 Habitualmente, la primera fase líquida es esencialmente insoluble en la segunda fase líquida.

La dispersión en la etapa c) tiene lugar habitualmente con agitación. En la segunda fase líquida se forman gotas de la primera fase líquida. Las gotas contienen el monómero de (met)acrilato de alquilo y el poliéster disuelto en el mismo, así como, eventualmente, el otro comonómero. Las gotas contienen, además, al menos un iniciador, ya sea proporcionando el iniciador en la primera fase líquida o difundiendo el iniciador desde la segunda fase líquida hacia la primera fase líquida.

- 15 El coadyuvante de suspensión contenido en la segunda fase líquida rodea habitualmente las gotas de la primera fase líquida y forma así una capa límite entre la primera fase líquida y la segunda fase líquida. El coadyuvante de suspensión estabiliza con ello las gotas de la primera fase líquida en la segunda fase líquida.

Habitualmente, la primera fase líquida y la segunda fase líquida forman una emulsión. La primera fase líquida forma en ella la fase dispersa mientras que la segunda fase líquida forma la fase continua.

- 20 Las gotas de la primera fase líquida obtenidas en la etapa c) en la segunda fase líquida presentan, por ejemplo, un diámetro medio d_{50} según Coulter en el intervalo de 0,01 mm a 5 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,05 mm a 0,40 mm.

Por lo tanto, también se prefiere un procedimiento en el que las gotas de la primera fase líquida obtenidas en la etapa c) presenten un diámetro medio d_{50} según Coulter en el intervalo de 0,01 mm a 5 mm.

- 25 La relación ponderal de la primera fase líquida a la segunda fase líquida en la etapa c) se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 1: 2 a 2: 1, de preferencia en aproximadamente 1: 1.

Por lo tanto, también se prefiere un procedimiento en el que la relación ponderal de la primera fase líquida a la segunda fase líquida durante la dispersión en la etapa c) se encuentre en el intervalo de 1: 2 a 2: 1.

- 30 La dispersión en la etapa c) tiene lugar habitualmente a una temperatura por debajo de la temperatura a la que se polimerizan el monómero de (met)acrilato de alquilo contenido en la primera fase líquida y/o el poliéster. Por ejemplo, la dispersión en la etapa c) tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 20 °C a < 50 °C, preferiblemente en el intervalo de 35 °C a 45 °C.

En la etapa d), se polimerizan el monómero de (met)acrilato de alquilo contenido en la primera fase líquida y el poliéster, así como, eventualmente, el comonómero adicional, obteniendo la mezcla polimérica que contiene el copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster.

- 35 La polimerización tiene lugar habitualmente bajo agitación.

La polimerización en la etapa d) la inicia habitualmente el iniciador. Por ejemplo, el iniciador forma radicales mediante activación mediante luz y/o a temperaturas elevadas, por ejemplo en el intervalo de 50 °C a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 65 °C a 85 °C. Estos radicales inician la formación de radicales en los dobles enlaces C-C del monómero de (met)acrilato de alquilo y/o en los dobles enlaces C-C del poliéster. Estas reacciones son en sí conocidas.

- 40 Por ejemplo, la polimerización en la etapa d) tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 100 °C, preferiblemente en el intervalo de 65 °C a 85 °C.

Por lo tanto, también se prefiere un procedimiento en el que la polimerización en la etapa d) tenga lugar a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 100 °C.

- 45 La mezcla polimérica se obtiene habitualmente en la etapa d) como un sólido disperso en la segunda fase líquida. Habitualmente, la mezcla polimérica obtenida en la etapa d) es esencialmente insoluble en la segunda fase líquida.

La segunda fase líquida forma entonces una suspensión junto con la mezcla polimérica. La segunda fase líquida forma la fase continua, mientras que la mezcla polimérica forma la fase dispersa.

En la etapa d), se obtiene la mezcla polimérica que contiene el copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster.

- Durante la polimerización en la etapa d), el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo se polimeriza con el poliéster. En el caso de esta reacción se forma habitualmente el copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster. Durante la polimerización se forman radicales mediante el iniciador en el doble enlace C-C de las unidades de ácido policarboxílico del poliéster y/o en el doble enlace C-C de los monómeros de (met)acrilato de alquilo. Estos pueden reaccionar entre sí y/o iniciar la formación de otros radicales, con lo que tiene lugar la polimerización. Esta reacción es en sí conocida.
- Con ello, se puede formar, por ejemplo, un copolímero de injerto que contiene el monómero de (met)acrilato de alquilo o sus polímeros, eventualmente con el otro comonómero, injertado sobre el poliéster o sus copolímeros. Se forman entonces cadenas principales de poliéster y cadenas laterales de (met)acrilato de alquilo. En el marco de la presente invención, la expresión "copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster" también incluye copolímeros de injerto de este tipo.
- Alternativa o adicionalmente es posible que se formen copolímeros de bloque, que contienen un bloque de polímeros de (met)acrilato de alquilo, eventualmente con otros comonómeros, y un bloque del poliéster o sus copolímeros. En el marco de la presente invención, la expresión "copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster" también incluye copolímeros de bloque de este tipo.
- La mezcla polimérica contiene, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 95 % en peso, preferentemente en el intervalo de 10 a 50 % en peso y, de manera especialmente preferida, en el intervalo de 20 a 30 % en peso el copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster, basado en el peso total de la mezcla polimérica.
- Durante la polimerización en la etapa d), el poliéster generalmente también se polimeriza consigo mismo, obteniéndose al menos un copoliéster. Asimismo, el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo puede polimerizarse consigo mismo y eventualmente con el comonómero adicional para obtener al menos un polímero de (met)acrilato de alquilo.
- Por lo tanto, la mezcla polimérica obtenida en la etapa d) contiene habitualmente, junto al copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster, además otros polímeros, en particular contiene habitualmente además al menos un copoliéster y/o al menos un polímero de (met)acrilato de alquilo.
- Además de ello, es posible que partes del poliéster y/o partes de los monómeros de (met)acrilato de alquilo no reaccionen y estén contenidas en la mezcla polimérica.
- Los monómeros de (met)acrilato de alquilo, así como, eventualmente, los demás comonómeros, se pueden separar en gran medida de la mezcla polimérica habitualmente mediante secado.
- Por lo tanto, también se prefiere un procedimiento en el que la mezcla polimérica contenga adicionalmente el al menos un poliéster, al menos un copoliéster y/o al menos un polímero de (met)acrilato de alquilo. Preferiblemente, contiene adicionalmente al menos un poliéster, al menos un copoliéster y al menos un polímero de (met)acrilato de alquilo.
- La cantidad total de poliéster y copoliéster en la mezcla polimérica se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 0,01 a 15 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5 % en peso y, de manera especialmente preferida, en el intervalo de 0,01 a 2 % en peso, en cada caso referido al peso total de la mezcla polimérica.
- La mezcla polimérica contiene, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 95 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 50 a 90 % en peso y, de manera especialmente preferida, en el intervalo de 70 a 80 % en peso de al menos un polímero de (met)acrilato de alquilo, en cada caso referido al peso total de la mezcla polimérica.
- A continuación de la etapa d), la mezcla polimérica se separa habitualmente de la segunda fase líquida. La separación se puede realizar según todos los métodos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante filtración y posterior secado. En este caso, la filtración puede tener lugar utilizando decantadores y centrifugas de funcionamiento continuo y el secado puede tener lugar mediante secadores de lecho fluidizado o de capa turbulenta de funcionamiento continuo.
- Por lo tanto, también se prefiere un procedimiento en el que la mezcla polimérica obtenida en la etapa d) se seque después de la etapa d).
- Después del secado, habitualmente la mezcla polimérica obtenida está esencialmente exenta de agua. La mezcla polimérica contiene, por ejemplo, a lo sumo 5 % en peso, preferentemente a lo sumo 1 % en peso de agua, referido al peso total de la mezcla polimérica.
- La mezcla polimérica se obtiene habitualmente en la etapa d) en forma de perlas de polímero. Éstas presentan preferentemente un diámetro medio d_{50} , determinado según Coulter, en el intervalo de 0,01 a 0,6 mm.
- La mezcla polimérica presenta, por ejemplo, una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 50 °C a 70 °C, determinada mediante análisis térmico diferencial (Calorimetría diferencial de barrido, DSC) según la Norma DIN EN ISO 11357-4.
- Según la invención, el procedimiento según la invención se realiza preferentemente en ausencia de estireno. En particular, se prefiere que no se emplee estireno en ninguna de las etapas a) a d).

Las etapas a) a d) del procedimiento según la invención se pueden llevar a cabo en el orden indicado. Además también es posible otro orden.

Las etapas también se pueden llevar a cabo al mismo tiempo. Por ejemplo, se puede intercambiar el orden de las etapas a) y b) y/o las etapas a) y b) se pueden llevar a cabo al mismo tiempo. Además de ello, se pueden tomar medidas adicionales.

Objeto de la presente invención es también una mezcla polimérica que se puede obtener según el procedimiento según la invención.

Las versiones y preferencias descritas anteriormente son válidas para la mezcla polimérica.

La mezcla polimérica según la invención es particularmente adecuada como aglutinante en tintas de impresión. Además de ello, la mezcla polimérica según la invención es adecuada como laca termosellable. En general, la mezcla polimérica según la invención se puede utilizar como inductor de fases en todas las aplicaciones en las que se deben disolver mezclas de poli(met)acrilato y poliéster en un disolvente.

Por lo tanto, objeto de la presente invención es también el uso de la mezcla polimérica según la invención como aglutinante en tintas de impresión.

La invención se explica más detalladamente a continuación con ayuda de ejemplos.

Ejemplos

Preparación de una mezcla polimérica mediante polimerización en suspensión

La polimerización en suspensión se llevó a cabo en un reactor de vidrio HWS de doble camisa de 5 l (litros) equipado con un condensador de reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno. El reactor estaba equipado con un agitador Inter-MiG con 4 paletas agitadoras (anchura de la paleta: 115 mm o 95 mm, distancia entre las paletas: 110 mm, número de revoluciones del agitador 300 rpm). El reactor comprendía también cuatro placas de desviación.

A continuación se llevó a cabo la polimerización según las siguientes etapas a) a e).

a) Provisión de una primera fase líquida

La primera fase líquida se preparó con los componentes enumerados en la Tabla 1 y se homogeneizó con agitación durante tres a cinco minutos.

b) Provisión de una segunda fase líquida

La segunda fase líquida se preparó con los componentes indicados en la Tabla 1 sin el iniciador y se homogeneizó con agitación durante tres a cinco minutos.

El iniciador se pesó por separado y se transfirió al reactor. Luego se añadió la segunda fase líquida y se calentó hasta la temperatura especificada de la camisa. La segunda fase líquida se desgasificó durante 10 min a 400 mbar.

c) Dispersión de la primera fase líquida en la segunda fase líquida

A una temperatura de aproximadamente 40 °C se introdujo en el reactor la segunda fase líquida con agitación a aprox. 800 mbar en el espacio de 20 min con la primera fase líquida.

c1) Desgasificación y calentamiento

La dispersión obtenida se desgasificó durante 20 min a aprox. 400 mbar y se calentó hasta la temperatura de polimerización.

d) Polimerización

Los componentes contenidos en la primera fase líquida se polimerizaron a la temperatura indicada en la Tabla 1. El final de la polimerización se hace visible en el aumento significativo de la disipación de calor ($T_{\text{máx}}$). Se logró una conversión > 90 %. El tiempo de polimerización es el tiempo desde que se alcanza la temperatura de polimerización hasta que se alcanza la temperatura máxima.

A continuación se volvió a calentar la tanda de manera correspondiente a los valores de tiempo y temperatura indicados en la Tabla 1. Después de la fase de post-calentamiento, la tanda se enfría.

e) Separación

Después de enfriar la suspensión de perlas obtenida hasta una temperatura interna de aprox. 30 °C, se separaron las aguas madre de las perlas de polímero mediante filtración y, a continuación, se secó. Las perlas de polímero obtenidas se tamizaron con un tamiz con un tamaño de malla de 1000 µm. Mediante el procedimiento según la invención se pueden preparar mezclas poliméricas con rendimientos elevados mediante polimerización en suspensión. Es particularmente ventajosa la relación de la primera fase a la segunda fase de 1 : 2 o bien 1 : 1, con lo que se obtienen muy buenos rendimientos espacio-tiempo.

Evaluación

1. Determinación de los apelmazamientos

Los apelmazamientos que se había adherido de forma suelta al agitador y a la placa de desviación se lavaron con agua y se determinó su cantidad (peso).

2. Evaluación visual de las perlas

Las perlas se evaluaron visualmente mediante un microscopio.

3. Evaluación de las aguas madre

El pH de las aguas madre obtenidas durante la filtración se determinó utilizando un pH-metro.

4. Analítica

Se llevaron a cabo los siguientes estudios analíticos:

- Distribución del tamaño de partícula medida según el procedimiento Coulter
- Contenido de monómero residual (HPLC comparativa)
- Regulador de contenido residual (HPLC comparativa)
- Contenido de iniciador residual (HPLC comparativa)
- Índice de viscosidad, VZ (viscosidad reducida) medido con un viscosímetro capilar Ubbelohde tipo 0c de manera correspondiente a la Norma ISO/DIN 3105. DIN 51562, 4 ramas
- peso molecular medio ponderal, Mw, GPC frente a PMMA como patrón

Los resultados de las evaluaciones se pueden encontrar en la Tabla 1.

Tabla 1:

Descripción	Componente	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Relación primera fase líquida : segunda fase líquida	Relación monómero-agua	1 : 2	1 : 1
primera fase líquida			
Cantidad total de monómero de (met)acrilato de alquilo y poliéster [g]	Cantidad total de monómero	1600	2400
Monómero de (met)acrilato de alquilo [% de la cantidad total]	MMA	59,0	59,0
Monómero de (met)acrilato de alquilo [% de la cantidad total]	n-BuMA	38,0	38,0
Poliéster [% de la cantidad total]	Poliéster	3	3
Regulador del peso molecular [% referido a la cantidad total de (met)acrilato de alquilo y poliéster]	Tioglicolato de etilhexilo (TGEH)	1,4	1
Iniciador [% referido a la cantidad total de (met)acrilato de alquilo y poliéster]	Peróxido de dilauroilo (LPO)	0,5	1
segunda fase líquida [g]		3271	2401
Agua [g]	Agua	3162	2340
Coadyuvante de suspensión [g]	Ácido poliacrílico al 13 % en agua	99,11	60,52
Aditivo [g]	Hidrógeno-sulfato de potasio	0,63	0,47
Aditivo [g]	Mowiol	10	15
pH		2,85	2,92
Desgasificación tras monodosificación		20 / 370	20 / 350
Tiempo de dosificación primera fase líquida [min]		25	22
Temperatura al añadir la primera fase líquida [°C]		37 - 40	37 - 40
Temperatura de polimerización [°C]		76	76
Tiempo de calentamiento hasta la temperatura de polimerización [min]		40	35
Tiempo hasta la temperatura máxima [min]		102	105
Temperatura de post-calentamiento [°C]		87	87

Tiempo de post-calentamiento [min]		60	60
------------------------------------	--	----	----

(continúa)

Descripción	Componente	Ejemplo 1	Ejemplo 2
T _{máx} en el reactor [°C]		76,2	77,6
T _{máx} en la camisa [°C]		71,8	67,6
Apelm. agitador + placa des. [g]		25,7	24,1
Copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster [g]		1544	2370
Material grueso tamizado [g]		11,8	6,8
Resto de monómeros MMA / n-BuMA [%]		0,15/0,05	0,11/0,04
Resto de iniciador [ppm]		100	110
d _{50'} Coulter [µm]		250	230
pH - aguas madre		3,1	3,2
Índice de viscosidad [ml/g]		16	22
SEC (Mw/D) [g/mol]		26450 / 4,03	36600 / 2,30
Grado de injerto (injertado/no injertado) [%]		27/73	29/70

5 Las perlas de polímero obtenidas en los Ejemplos 1 y 2, así como el polímero según el Ejemplo Comparativo 3 (DEGALAN® 1040 L (compañía Röhm GmbH; copolímero de poliéster y (met)acrilato al 50 % en acetato de n-propilo)) se sometieron a diversos ensayos. Se llevaron a cabo las siguientes etapas:

1. Las perlas de polímero o bien DEGALAN 1040 L obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 se diluyeron con acetato de etilo hasta un 30 % en peso de sólidos. La solución obtenida se evaluó visualmente.
- 10 2. Formulación de Barniz CAP: Se mezcló 14 % en peso de acetato-propionato de celulosa (CAP 504.02, compañía Eastman) con 28 % en peso de acetato de etilo y 53 % en peso de etanol y se disolvió en una mesa de rodillos. 52 % en peso de esta solución se dispersaron con 4 % en peso de di(fenoxietil)formal (Desavin, compañía Covestro), 15,5 % en peso de etanol, 8,5 % en peso de acetato de etilo y 20 % en peso de Monolite Blue 515303 (Heubach/Heucotech, Ltd.).
- 15 3. Se mezclaron 5 g de perlas de polímero o bien DEGALAN 1040 L con 15 g del barniz CAP preparado según 2.
4. Para determinar la viscosidad del barniz obtenido en 3. se utilizó un viscosímetro Rheostress (100 s⁻¹, PP35, 100 s, 23 °C).
5. La solución CAP se aplicó a una película de PET con una rasqueta en espiral N° 1 (espesor de película húmeda de 6 µm) y se secó con un secador de pelo.
- 20 6. Cinta adhesiva Scapa 1112 se aplicó a lo largo de la tinta de impresión y luego se despegó bruscamente en un ángulo de 45°.

Tabla 2

Etapas	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 3
1. Evaluación visual de la solución 0 a 5, 1-5/5 0 = transparente, 5 = opaca	turbia, 1/5	transparente, 0/5	transparente, 0/5
4. Viscosidad [mPas]	65	60	60
6. Ensayo de cinta [desprendimiento en %]	2	1	1

25 Como se puede reconocer en la Tabla 2, las mezclas poliméricas preparadas según la invención (Ejemplos 1 y 2) presentan propiedades equiparables a las mezclas poliméricas preparadas según procedimientos conocidos (Ejemplo Comparativo 3). La ligera turbidez del Ejemplo 1 se puede eliminar mediante simple filtración. Las viscosidades son equiparables, al igual que la adherencia a la película de PET. Con las mezclas poliméricas según la invención también se pueden preparar fácilmente soluciones.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una mezcla polimérica que contiene un copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster, que comprende las etapas:

- 5 a) proporcionar una primera fase líquida que contiene al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo y al menos un poliéster disuelto en el monómero de (met)acrilato de alquilo,
b) proporcionar una segunda fase líquida que contiene agua y al menos un coadyuvante de suspensión disperso en ella,
10 c) dispersar la primera fase líquida en la segunda fase líquida, formándose gotas de la primera fase líquida en la segunda fase líquida,
d) polimerizar el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo contenido en la primera fase líquida y el al menos un poliéster para obtener la mezcla polimérica que contiene el copolímero de (met)acrilato de alquilo y poliéster,
15 en el que la polimerización en la etapa d) se inicia mediante al menos un iniciador que se proporciona en la primera fase líquida en la etapa a) o en la segunda fase líquida en la etapa b), caracterizado por que el al menos un poliéster comprende unidades de ácido policarboxílico y unidades de poliol, estando el al menos un poliéster en el intervalo de 0,1 a 10 % en moles de unidades de ácido policarboxílico con doble enlace C-C, referido a la cantidad total de unidades de ácido policarboxílico.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la primera fase líquida contiene en el intervalo de 0,1 a 15 % en peso el al menos un poliéster, referido al peso total de la primera fase líquida.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el doble enlace C-C contenido en el al menos un poliéster es un grupo vinilo.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo se selecciona del grupo formado por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isopentilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el al menos un iniciador se selecciona del grupo formado por peróxidos, compuestos azoicos y mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el al menos un coadyuvante de suspensión contenido en la segunda fase líquida se selecciona del grupo formado por ácidos poliacrílicos, sales de ácidos poliacrílicos y sistemas de Pickering de hidróxido de aluminio.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la relación ponderal de la primera fase líquida a la segunda fase líquida durante la dispersión en la etapa c) se encuentra en el intervalo de 1: 2 a 2 : 1.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que las gotas de la primera fase líquida obtenidas en la etapa c) presentan un diámetro en el intervalo de 0,01 mm a 5 mm.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la polimerización en la etapa d) tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 100 °C.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la mezcla polimérica obtenida en la etapa d) se seca a continuación de la etapa d).
11. Mezcla polimérica obtenible según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 40 12. Uso de una mezcla polimérica según la reivindicación 11 como aglutinante en tintas de impresión.