



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 321**

51 Int. Cl.:
C08F 285/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03755108 .2**

86 Fecha de presentación : **21.05.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1511782**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

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

30 Prioridad: **27.05.2002 DE 102 23 615**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

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

72 Inventor/es: **Wulff, Dirk;**
Feldthusen Jensen, Jesper;
Auchter, Gerhard;
Wildburg, Gerald y
Fink, Ralf

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

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 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímero con un contenido en producto sólido polímero $\geq 50\%$ en peso mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada a través de radicales de compuestos con insaturación etilénica (monómeros), que está caracterizado porque

a) se dispone en un recipiente de polimerización una mezcla que contiene

10 Cantidad parcial 1 de agua desionizada
0,001 a 0,5 partes en peso de semilla de polímero con un diámetro de partícula promedio en peso ≤ 100 nm,
15 0,0001 a 0,1 partes en peso de agente dispersante, y
0,5 a 10 partes en peso de monómeros,

20 y los monómeros se polimerizan hasta una conversión de $\geq 80\%$ [etapa de polimerización A], y

b) a continuación se alimenta a la mezcla de reacción obtenida bajo condiciones de polimerización una emulsión de monómeros que contiene

25 Cantidad parcial 2 de agua desionizada,
0,1 a 5 partes en peso de agente dispersante, y
90 a 99,5 partes en peso de monómeros,
30 [etapa de polimerización B],

35 c) ascendiendo la cantidad total de monómeros empleados para la polimerización a 100 partes en peso, y la cantidad total de agua desionizada a ≤ 100 partes en peso.

40 La presente invención se refiere además al empleo de dispersiones de polímeros acuosas obtenidas conforme al procedimiento según la invención como agente aglutinante, para la modificación de formulaciones de cemento y mortero, así como a modo de pegamento, en especial adhesivo.

45 Del mismo modo que las disoluciones de polímero en la evaporación del disolvente, las dispersiones acuosas de polímero en la evaporación del medio de dispersión acuoso presentan la propiedad de formar películas de polímero, por lo cual las dispersiones acuosas de polímero encuentran aplicación frecuentemente como agente aglutinante, por ejemplo para pinturas o para masas para el revestimiento de cuero, papel o láminas de material sintético.

50 Las dispersiones acuosas de polímero con fracción de polímero elevada son especialmente ventajosas en tanto que, por una parte, su fracción relativamente más reducida de medio de dispersión acuoso reduce el gasto para la evaporación del mismo, por ejemplo para la formación de película o para la obtención de polvos polímeros, y por otra parte la substancia de valor polímero se puede almacenar y transportar en aplicación de una cantidad relativamente más reducida de fase acuosa como medio soporte.

55 No obstante, es desfavorable que, con concentración volumétrica creciente (US-A 4,130,523) del polímero, la obtención de dispersiones de polímero acuosas adolece de problemas. De este modo, por una parte aumenta la resistencia a fluidez (la viscosidad), y dificulta tanto la descarga de calor de reacción, como también la elaboración de la dispersión acuosa, y por otra parte aumenta la tendencia de partículas de polímeros dispersadas a almacenarse por motivos de estabilidad termodinámica. Los floculados producidos en este caso [a) microfloculados o motas; por regla general no se pueden separar mediante filtración convencional; b) macrofloculados o coagulado; normalmente es separable mediante filtración habitual]; conducen en especial a interferencias en los pelculados de las dispersiones acuosas de polímero, y por lo tanto son indeseables por regla general.

60 Según investigaciones sobre la resistencia a fluidez de dispersiones acuosas de polímero, aquellas con una distribución de tamaños bimodal, o bien ancha (polidisperas) de las partículas de polímero dispersadas con el mismo contenido en producto sólido, presentan generalmente una resistencia a fluidez más reducida que aquellas con una distribución de tamaños limitada (en el caso límite monodispersas). Además, las dispersiones acuosas de polímeros de división grosera muestran una resistencia a fluidez más reducida que dispersiones acuosas de polímero finamente divididas bajo la premisa del mismo contenido en producto sólido.

Por la DE-A-19633967 son conocidas dispersiones de agentes adherentes acuosos convenientemente filtrables y desodorizables con contenidos en producto sólido por encima de un 65% en peso, que se obtienen mediante un procedimiento de alimentación de monómeros especial. En este caso se dosifica un 1 a un 10% en peso de cantidad total de monómeros como emulsión de monómeros en el intervalo de un ¼ a 1 hora en cantidad creciente por unidad de tiempo, y después se alimenta continuamente la cantidad restante de emulsión de monómeros de modo habitual.

La DE-A 19628142 da a conocer dispersiones acuosas de polímero con contenidos en productos sólido $\geq 50\%$ en peso, y distribución bimodal de tamaños de partícula. La obtención se efectúa mediante adición de una miniemulsión de monómeros (tamaño medio de gota 10 a 500 nm) durante la polimerización. Sin embargo, la obtención de una miniemulsión de monómeros a escala técnica requiere unidades de homogeneizado adicionales que producen muchos costes, como por ejemplo discos dispersantes o dispositivos ultrasónicos.

La DE-A 4307683 describe un procedimiento costoso y complejo para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros con una concentración en volumen de producto sólido de $\geq 50\%$ en volumen. De este procedimiento es característico que se disponga una dispersión de polímeros de partida, en la que al menos un 99,6% en peso de partículas de polímero presenten un diámetro de partícula ≥ 90 y ≤ 500 nm, antes del comienzo de la verdadera polimerización por emulsión en el recipiente de polimerización. La siguiente polimerización en emulsión está caracterizada por una alimentación de monómeros de dos etapas. La dispersión acuosa de polímeros resultantes presenta una distribución de tamaños de partícula polimodal. La DE-A 4307683 aporta además una buena sinopsis sobre el estado de la técnica subsiguiente.

Por la DE-A 3147008 es conocido un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros bimodales con un contenido en producto sólido $\geq 50\%$ en peso, en el que se añade al recipiente de reacción una mezcla de dos dispersiones de polímeros de diferente tamaño medio de partícula antes del verdadero proceso de polimerización en emulsión. En el procedimiento es desfavorable que se deban mantener dos dispersiones acuosas de polímero.

La DE-A 3319340 describe un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímero bi- o polimodales con un contenido en producto sólido de hasta un 59% en peso. De este procedimiento es característico que se alimente un látex de siembra a la mezcla de reacción durante la polimerización en emulsión, antes de que la conversión de monómeros sobrepase un 40%.

En la EP-A 784060 se da a conocer un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímero bimodales con un contenido en producto sólido $\geq 67\%$ en peso y una viscosidad < 2000 mPa*s. El procedimiento se distingue porque se dispone una disolución de iniciador acuosa sin emulsionante en un recipiente de reacción a temperatura de polimerización, y a continuación se alimenta una mezcla de monómeros que contiene emulsionante. Es esencial para el procedimiento que se añada a la mezcla de polímeros una cantidad adicional de emulsionante después de dosificar un 40 a un 60% en peso de mezcla de monómeros a la mezcla de polimerización. En los procedimientos citados anteriormente es desfavorable que proporcionan con frecuencia buenos resultados a escala de laboratorio, pero son demasiado complejos, o no reproducibles en suficiente medida para la escala técnica, y además presentan tiempos de ciclo largos.

La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímero con un contenido en producto sólido $\geq 50\%$ en peso, que no presentara, o presentara únicamente en medida reducida los inconvenientes del estado de la técnica.

Por consiguiente se encontró el procedimiento definido al inicio.

La cantidad total de agua desionizada se compone de las cantidades parciales 1 y 2, y asciende según la invención a ≤ 100 partes en peso por 100 partes en peso de monómeros empleados en total. Frecuentemente, la cantidad total de agua desionizada asciende a ≤ 80 partes en peso, ≤ 70 partes en peso, ≤ 65 partes en peso, ≤ 60 partes en peso, ≤ 55 partes en peso, ≤ 50 partes en peso, o ≤ 45 partes en peso, referido a 100 partes en peso de monómeros empleados en total. En este caso, la cantidad total 1 de agua desionizada asciende frecuentemente a 2,0 hasta 30 partes en peso, y a menudo 5,0 a 20 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de monómeros empleados en total.

La mezcla dispuesta en el recipiente de polimerización contiene 0,001 a 0,5 partes en peso, frecuentemente 0,001 a 0,2 partes en peso, y a menudo 0,005 a 0,1 partes en peso de una semilla de polímero con un diámetro de partícula promedio en peso ≤ 100 nm. El diámetro de partícula promedio en peso de la semilla de polímero empleada asciende frecuentemente a ≤ 80 nm o ≤ 60 nm, y en especial ≤ 50 nm o ≤ 40 nm. La determinación del diámetro de partícula promedio en peso es conocida por el especialista, y se efectúa, a modo de ejemplo, a través del método de ultracentrífuga analítica. En este documento se entiende por diámetro de partícula promedio en peso el valor D_{w50} promedio en peso determinado según el método de ultracentrífuga analítica (véase a tal efecto S.E. Harding *et al.*, Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, capítulo 10, Análisis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

Es ventajoso que la semilla de polímero empleada sea monomodal y presente una distribución de tamaños de partícula limitada. En el ámbito de este documento se entenderá por distribución de tamaños de partícula estrecha

ES 2 289 321 T3

que la proporción de diámetro de partícula promedio en peso D_{W50} determinada según el método de ultracentrífuga analítica, y diámetro de partícula promedio en número sea $D_{N50}[D_{W50}/D_{N50}] \leq 2,0$, preferentemente $\leq 1,5$ y de modo especialmente preferente $\leq 1,2$ o $\leq 1,1$.

5 Habitualmente se emplea la semilla de polímero en forma de una dispersión acuosa de polímeros. Los datos cuantitativos citados anteriormente se refieren en este caso a fracción de producto sólido polímero de la dispersión acuosa de semilla de polímero; por lo tanto se deben indicar como partes en peso de producto sólido de semilla de polímero, referido a 100 partes en peso de monómero.

10 La obtención de una semilla de polímero es conocida por el especialista, y se efectúa habitualmente de tal manera que se dispone una cantidad relativamente reducida de monómeros, así como una cantidad relativamente grande de emulsionantes conjuntamente con agua desionizada en un recipiente de reacción, y se añade una cantidad suficiente de iniciador de polimerización a temperatura de reacción.

15 Según la invención se emplea preferentemente una semilla de polímero con una temperatura de transición vítrea $\geq 50^{\circ}\text{C}$, frecuentemente $\geq 60^{\circ}\text{C}$ o $\geq 70^{\circ}\text{C}$ y a menudo $\geq 80^{\circ}\text{C}$ o $\geq 90^{\circ}\text{C}$. En especial es preferente una semilla de poliestireno o metacrilato de polimetilo.

20 La cantidad de agente dispersante en la mezcla de reacción empleada en la etapa de polimerización A asciende a 0,0001 hasta 0,1 partes en peso, preferentemente 0,0002 a 0,07 partes en peso, y de modo especialmente preferente 0,0004 a 0,05 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de monómeros empleados en total.

La cantidad de monómeros asciende a 0,5 hasta 10 partes en peso, preferentemente 1,0 a 7,5 partes en peso, y de modo especialmente preferente 1,5 a 5,0 partes en peso en la etapa de polimerización.

25 La puesta en práctica de la etapa de polimerización A se efectúa de tal manera que los citados componentes se disponen en un recipiente de reacción, y la polimerización a través de radicales se inicia mediante adición de un iniciador de polimerización a través de radicales apropiado. Es esencial para el procedimiento que los monómeros se polimericen hasta una conversión de al menos un 80%. No obstante, es más conveniente una conversión de monómeros $\geq 90\%$, $\geq 95\%$ o $\geq 98\%$. La determinación de la conversión de monómeros es conocida por el especialista, y se efectúa mediante métodos calorimétricos.

30 A la mezcla de reacción obtenida a partir de la etapa de polimerización A se alimenta continua o discontinuamente bajo condiciones de polimerización, es decir, en presencia de un iniciador de polimerización a través de radicales apropiado, una emulsión de monómeros que contiene la cantidad parcial 2 de agua desionizada, 0,1 a 5,0 partes en peso, en especial 0,5 a 3,0 partes en peso de agente dispersante, así como 90 a 99,5 partes en peso, preferentemente 92,5 a 99,0 partes en peso, y de modo especialmente preferente 95,0 a 98,5 partes en peso de monómeros. En el procedimiento según la invención es ventajoso que la alimentación de la emulsión de monómeros se puede efectuar rápidamente, limitándose la alimentación esencialmente sólo por la máxima descarga de calor de reacción posible del

35 Como iniciadores de polimerización a través de radicales apropiados entran en consideración todos aquellos que son aptos para desencadenar una polimerización en emulsión acuosa a través de radicales. En este caso, en principio se puede tratar tanto de peróxidos, como también de azocompuestos. Naturalmente, también entran en consideración sistemas iniciadores redox. Como peróxidos se pueden emplear en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las mono- o disales metálicas alcalinas o amónicas de ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales mono- y disódicas, potásicas o amónicas, o peróxidos orgánicos, como hidroperóxido de alquilo, a modo de ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, como peróxido de di-terc-butilo o di-cumilo. Como azocompuesto se emplean esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), y 2,2'-azobis(amidinopropil)dihidrocloruro (correspondiente a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes oxidantes para sistemas iniciadores redox entran en consideración esencialmente los peróxidos citados con anterioridad. Como agentes reductores correspondientes se pueden emplear compuestos de

40 azufre con grado de oxidación reducido, como sulfitos alcalinos, a modo de ejemplo sulfito potásico y/o sódico, hidrogenosulfitos alcalinos, a modo de ejemplo hidrogenosulfito potásico y/o sódico, metabisulfitos alcalinos, a modo de ejemplo metadisulfito potásico y/o sódico, sulfoxilatos de formaldehído, a modo de ejemplo sulfoxilato de formaldehído potásico y/o sódico, sales alcalinas, especialmente sales potásicas y/o sódicas de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros metálicos alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro potásico y/o sódico, sales de metales

45 polivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato amónico de hierro (II), fosfato de hierro (II), en dioles, como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico, así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general, la cantidad de iniciador de polimerización en la etapa de polimerización A asciende a 0,01 hasta 0,5 partes en peso, y en especial 0,05 a 0,2 partes en peso, y en la etapa de polimerización B asciende a 0,05 hasta 5,0 partes en peso, y en especial 0,1 a 1,0 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de monómeros empleados en total.

65 El modo de adición del iniciador de polimerización a la mezcla de polimerización es más bien de significado subordinado respecto al éxito del procedimiento según la invención. El iniciador de polimerización se puede disponer completamente en el recipiente de polimerización tanto en la etapa de polimerización A, como también en la etapa de polimerización B, así como según medida de su consumo en el desarrollo de la polimerización en emulsión acuosa a

ES 2 289 321 T3

través de radicales, continuamente o por etapas. En particular, esto depende tanto de la naturaleza química del sistema iniciador, como también de la temperatura de polimerización, de modo conocido por el especialista.

- 5 Para el ajuste del peso molecular se pueden añadir adicionalmente, en caso dado, reguladores de peso molecular conocidos por el especialista, a modo de ejemplo en cantidades de un 0,1 a un 5% en peso, referido a las cantidades totales de monómeros, a modo de ejemplo alcoholes, como butenodiol o iso-propanol, mercaptocompuestos, como 2-mercaptoetanol o terc-dodecilmercaptano, o compuestos de haloformo, como bromoformo o cloroformo.

- 10 Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa a través de radicales en la etapa de polimerización A y B entra en consideración en el intervalo total de 0 a 170°C. En este caso se aplican generalmente temperaturas de 50 a 120°C, frecuentemente 60 a 110°C, y a menudo ≥ 70 a 100°C. La polimerización en emulsión acuosa a través de radicales se puede llevar a cabo a una presión menor, igual o mayor que 1 bar (absoluto), de modo que la temperatura de polimerización puede sobrepasar 100°C, y ascender hasta 170°C. Preferentemente se polimerizan monómeros muy volátiles, como etileno, butadieno o cloruro de vinilo, bajo presión elevada. En este caso, la presión
15 puede adoptar 1, 2, 1, 5, 2, 5, 10, 15 bar, o valores aún más elevados. Si se llevan a cabo polimerizaciones en emulsión en vacío se ajustan presiones de ≤ 950 mbar, frecuentemente de ≤ 900 mbar, y a menudo ≤ 850 mbar (absolutos). Ventajosamente se lleva a cabo la polimerización en emulsión acuosa a través de radicales bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

- 20 Habitualmente, los monómeros se polimerizan igualmente hasta una conversión de al menos un 80% en la etapa de polimerización B, siendo preferente, no obstante, por regla general una conversión de monómeros $\geq 90\%$, $\geq 95\%$ o $\geq 98\%$.

- 25 Frecuentemente, en las dispersiones de polímeros acuosas obtenidas se reducen los contenidos restantes en monómeros no transformados mediante métodos químicos y/o físicos igualmente conocidos por el especialista, [véase, a modo de ejemplo, la EP-A 771328, la DE-A 19624299, la DE-A 19621027, la DE-A 19741184, la DE-A 19741187, la DE-A 19805122, la DE-A 19828183, la DE-A 19839199, la DE-A 19840586 y la 19847115] y/o se añaden a las dispersiones acuosas de polímeros otros aditivos habituales, como por ejemplo aditivos bactericidas o antiespumantes.

- 30 Para la obtención de las dispersiones acuosas de polímeros entran en consideración en especial monómeros con insaturación etilénica polimerizables a través de radicales de manera sencilla, como por ejemplo etileno, monómeros aromáticos vinílicos, como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, halogenuros de vinilo, como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan 1 a 18 átomos de carbono, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α , β -monoetilénica que presentan preferentemente
35 3 a 6 átomos de carbono, como en especial ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido vitacónico, con alcoholes que presentan en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8, y en especial 1 a 4 átomos de carbono, como especialmente acrilato y metacrilato de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y 2-etilhexilo, fumarato y maleinato de dimetilo o di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos con insaturación α ,
40 β -monoetilénica, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico, así como dienos conjugados con 4 a 8 átomos de carbono, como 1,3-butadieno e isopreno. Los citados monómeros forman generalmente los monómeros principales que, referido a la cantidad de monómeros total, reúnen en sí una fracción de más de un 50% en peso, preferentemente más de un 80% en peso. Por regla general, estos monómeros presentan únicamente una solubilidad moderada a reducida en agua en condiciones normales [20°C, 1 bar (absoluto)].

- 45 Los monómeros que presentan una solubilidad en agua elevada bajo las condiciones citadas anteriormente son aquellos que contienen al menos un grupo ácido y/o su correspondiente anión, o bien al menos un grupo amido, amino, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados amónicos protonados o alquilados en el nitrógeno. A modo de ejemplo cítense ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α , β -monoetilénica y sus amidas, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, además de ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales hidrosolubles, así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-diethylamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-diethylamino)etilo, metacrilato de 2-(N,terc-butylamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo. En el caso normal, los monómeros citados anteriormente se emplean sólo como monómeros modificadores en cantidades, referidas a la cantidad de monómeros total, de menos de un 10% en peso, preferentemente
55 menos de un 5% en peso.

- 60 Los monómeros que aumentan habitualmente la resistencia interna de los pelculados de la matriz de polímeros presentan normalmente al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o al menos dos dobles enlaces con insaturación etilénica no conjugados. Son ejemplos a tal efecto monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno, así como monómeros que presentan dos restos alqueno. En este caso son especialmente ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con insaturación α , β -monoetilénica, entre los cuales son preferentes el ácido acrílico y metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros
65 que presentan dos dobles enlaces con insaturación etilénica no conjugados diacrilatos y dimetacrilatos de alquilen-glicol, como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilatos de 1,4-butilenglicol, así como

divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este contexto también son de significado especial los metacrilatos y acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo, así como compuestos como diacetonaacrilamida y acrilato, o bien metacrilato de acetilacetoxietilo. Los monómeros citados anteriormente se emplean con frecuencia en cantidades de hasta un 10% en peso, pero preferentemente menos de un 5% en peso, referido respectivamente a la cantidad de monómeros total.

Las mezclas de monómeros empleables de modo especialmente conveniente según la invención son aquellas que contienen

- un 50 a un 99,9% en peso de ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico con 1 alcoholes que presentan 1 a 12 átomos de carbono y/o estireno, o
- un 50 a un 99,9% en peso de estireno y/o butadieno, o
- un 50 a un 99,9% en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
- un 40 a un 99,9% en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno.

Según la invención, en especial son empleables aquellas mezclas de monómeros que contienen

- un 0,1 a un 5% en peso de al menos un ácido mono- y dicarboxílico con insaturación α , β -monoetilénica que presenta 3 a 6 átomos de carbono, y/o su amida, y un 50 a 99,9% en peso de al menos un éster de ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes que presentan 1 a 12 átomos de carbono y/o estireno, o
- un 0,1 a un 5% en peso de al menos un ácido mono- y dicarboxílico con insaturación α , β -monoetilénica que presenta 3 a 6 átomos de carbono, y/o su amida, y un 50 a 99,9% en peso de estireno y/o butadieno, o
- un 0,1 a un 5% en peso de al menos un ácido mono- y dicarboxílico con insaturación α , β -monoetilénica que presenta 3 a 6 átomos de carbono, y/o su amida, y un 50 a 99,9% en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
- un 0,1 a un 5% en peso de al menos un ácido mono- y dicarboxílico con insaturación α , β -monoetilénica que presenta 3 a 6 átomos de carbono, y/o su amida, y un 50 a 99,9% en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno.

Es significativo que los monómeros, o bien mezclas de monómeros en las etapas de polimerización A y B puedan ser iguales o diferentes. En la etapa de polimerización B también es posible alimentar los monómeros, o bien mezclas de monómeros a la mezcla de reacción obtenida a partir de la etapa de polimerización A en régimen de etapas o gradiente conocido por el especialista.

Dependiendo del fin de empleo perseguido se requieren dispersiones acuosas de polímero, cuyas temperaturas de transición vítrea de polímero se sitúan dentro de determinados intervalos. Mediante selección apropiada de los monómeros a polimerizar en las etapas de polimerización A y B, para el especialista es posible obtener selectivamente polímeros cuyas temperaturas de transición vítrea se sitúan en el intervalo deseado. En este punto recuérdese que, en el ámbito de esta solicitud, el concepto monómero puede comprender también mezclas de monómeros, y el concepto polímero puede comprender también copolímeros.

A modo de ejemplo, si los polímeros de dispersiones acuosas de polímeros se emplean como pegamento, en especial adhesivo, la composición de la mezcla de monómeros a polimerizar se selecciona de modo que los polímeros formados presentan una temperatura de transición vítrea $< 0^{\circ}\text{C}$, frecuentemente $\leq -5^{\circ}\text{C}$ y a menudo $\leq -10^{\circ}\text{C}$.

En el caso de empleo de polímeros como agente aglutinante, las composiciones de mezclas de monómeros a polimerizar se seleccionan de modo que los polímeros formados presentan temperaturas de transición vítrea de -60°C a $+50^{\circ}\text{C}$, y en el caso de empleo como aditivo en formulaciones de cemento y mortero presentan temperaturas de transición vítrea de -15°C a $+30^{\circ}\text{C}$.

Con la temperatura de transición vítrea se indica el valor límite de temperatura de transición vítrea al que esta tiende según G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, tomo 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. La temperatura de transición vítrea se determina según el procedimiento DSC y (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53 765).

Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123, y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, tomo 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980), para la temperatura de transición vítrea T_g de polímeros mixtos a lo sumo débilmente reticulados es válido en buena aproximación;

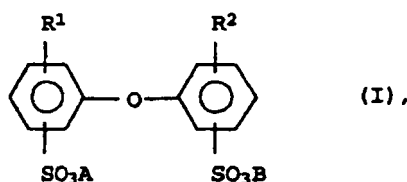
$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

significando x^1, x^2, \dots, x^n las fracciones másicas de monómeros 1, 2, \dots , n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de polímeros constituidos respectivamente solo por uno de los monómeros 1, 2, \dots , n en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayor parte de monómeros son conocidos y se indican, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A21, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992; forman otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros, por ejemplo, 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.

Los agentes dispersantes empleados en el ámbito del procedimiento según la invención son aptos para mantener dispersas tanto las gotitas de monómero, como también las partículas de polímero en la fase acuosa, y garantizar de este modo la estabilidad de las dispersiones de polímero acuosas generadas. Como tales entran en consideración tanto los coloides de protección empleados habitualmente para la puesta en práctica de polimerizaciones en emulsión acuosas a través de radicales, como también emulsionantes.

Los coloides de protección apropiados son copolímeros que contienen, a modo de ejemplo, alcoholes polivinílicos, derivados de celulosa o vinilpirrolidona. Se encuentra una descripción detallada de otros coloides de protección apropiados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 411 a 420, editorial Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de emulsionantes y/o coloides de protección. Preferentemente se emplean como agentes dispersantes exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia de los coloides de protección, se sitúan habitualmente por debajo de 1000. Estos pueden ser de naturaleza tanto aniónica como catiónica, como también no iónica. Naturalmente, en el caso de empleo de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes aislados deben ser compatibles entre sí, lo que se puede verificar por medio de algunos ensayos previos en caso de duda. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Una analogía es válida para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos no son compatibles entre sí en la mayor parte de los casos. Los emulsionantes no iónicos de uso común son, por ejemplo, mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 12 átomos de carbono), alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 50; resto alquilo: 8 a 36 átomos de carbono), así como sales metálicas alcalinas y amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: 8 a 12 átomos de carbono), de semisulfatos de alcoholes etoxilados (grado de EO: 4 a 30, resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono) y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo 4 a 12 átomos de carbono), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono), y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: 9 a 18 átomos de carbono). Otros emulsionantes apropiados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 192 a 208, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961.

Como sustancias tensioactivas se han mostrado además compuestos de la fórmula general I



donde R^1 y R^2 significan alquilo con 2 a 24 átomos de carbono, y uno de los restos R^1 y R^2 puede representar también hidrógeno, y A y B pueden ser iones metálicos alcalinos y/o iones amonio. En la fórmula general I, R^1 y R^2 significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de carbono, en especial, 6, 12 y 16 átomos de carbono, o H, no siendo ambos R^1 y R^2 simultáneamente átomos de H. A y B son preferentemente sodio, potasio o amonio, siendo especialmente preferente sodio. Son especialmente ventajosos compuestos I en los que A y B significan iones sodio, R^1 es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de carbono y R^2 es un átomo de H o R^1 . Frecuentemente se emplean mezclas técnicas que presentan una fracción de un 50 a un 90% en peso de producto monoalquilado, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos I son conocidos generalmente, por ejemplo por la US-A 4 269 749, y adquiribles en el comercio.

Para el procedimiento según la invención se emplean preferentemente agentes dispersantes no iónicos y/o aniónicos.

Las dispersiones acuosas de polímeros según la invención presentan generalmente una distribución de tamaños de partícula bimodal. En este caso se presenta habitualmente un máximo en el intervalo de tamaños de partícula < 400 nm, frecuentemente ≤ 300 nm, y a menudo ≤ 200 nm, y un máximo en el intervalo de tamaños de partícula ≥ 400 nm, frecuentemente ≥ 500 nm y a menudo ≥ 600 nm. Por regla general, la fracción ponderal de partículas de polímero con un diámetro de partícula promedio en peso se sitúa en < 400 nm a $\leq 50\%$ en peso, frecuentemente $\leq 45\%$ en peso y a menudo $\leq 40\%$ en peso. Por regla general, la determinación de la distribución de tamaños de partícula se efectúa igualmente según el método de ultracentrífuga analítica.

Mediante el procedimiento según la invención son accesibles dispersiones acuosas de polímero cuyo contenido en producto sólido es $\geq 50\%$ en peso o $\geq 55\%$ en peso, frecuentemente $\geq 60\%$ en peso o $\geq 65\%$ en peso, y a menudo $\geq 70\%$ en peso.

ES 2 289 321 T3

Las dispersiones acuosas de polímero, que se obtienen conforme al procedimiento descrito según la invención, son apropiadas como materias primas para la obtención de pegamentos, como por ejemplo adhesivos, pegamentos de construcción o pegamentos industriales, agentes aglutinantes, como por ejemplo para el estucado de papel, pinturas en dispersión, o para tintas de imprenta y esmaltes de imprenta para el estampado de láminas de material sintético, para la obtención de vellones, así como para la obtención de capas protectoras y barreras de vapor de agua, como por ejemplo en la imprimación. Además, las dispersiones accesibles al procedimiento según la invención se pueden utilizar también para la modificación de formulaciones de cemento y mortero.

Recuérdese también que las dispersiones acuosas obtenibles según la invención se pueden secar de manera sencilla para dar polvos de polímero redispersables (por ejemplo liofilizado o secado por pulverizado). Esto vale en especial si la temperatura de transición vítrea de las partículas de polímero asciende a $\geq 50^{\circ}\text{C}$, preferentemente $\geq 60^{\circ}\text{C}$, de modo especialmente preferente $\geq 70^{\circ}\text{C}$, de modo muy especialmente preferente $\geq 80^{\circ}\text{C}$, y en especial preferentemente $\geq 90^{\circ}\text{C}$, o bien $\geq 100^{\circ}\text{C}$.

El presente procedimiento según la invención se distingue por su fácil realizabilidad, reproducibilidad elevada, y tiempos de ciclos cortos. Además, mediante la presente invención se pone a disposición un procedimiento que, mediante alimentación de sólo una semilla de polímero con un diámetro de partícula promedio en peso $\leq 100\text{ nm}$, posibilita el acceso a dispersiones de polímero bimodales, cuya fracción ponderal en partículas de polímero con un diámetro de partícula promedio en peso $\geq 400\text{ nm}$ asciende generalmente a $> 50\%$ en peso. También se obtienen dispersiones acuosas de polímero con un contenido en producto sólido $\geq 50\%$ en peso; que se distinguen por contenidos en coagulado reducidos.

Ejemplos

Analítica

Los contenidos en producto sólido se determinaron secándose una cantidad alícuota 6 horas a 140°C en una estufa. Se llevaron a cabo respectivamente dos medidas separadas. El valor indicado en los respectivos ejemplos representa el valor medio de ambos resultado de medida.

Los tamaños de partícula, o bien su distribución, se determinaron según el método de ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie, tomo 185 (1984) páginas 1025 a 1039).

Los valores de viscosidad indicados ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) se determinaron según Brookfield conforme a ISO 2555 con el viscosímetro de rotación.

Los contenidos en coagulado se determinaron a partir del cálculo del residuo de tamizado, filtrándose, a diferencia de DIN 537.86, respectivamente 1 kg de dispersión acuosa de polímero a través de un tamiz de anchura de malla 0,125 mm. El residuo de tamizado se lavó con agua desionizada, después se secó, y a continuación se pesó. Los datos se indican en porcentaje, referido a la dispersión acuosa de polímero. Se llevaron a cabo respectivamente dos medidas separadas. El valor indicado en los respectivos ejemplos representa el valor medio de ambos resultados de medida.

Los valores de K de polímeros se determinaron generalmente según H. Fikentscher, Cellulosechemie 1932 (13) páginas 58 a 64 y páginas 71 a 74, significando $K = k \times 10^3$. Las medidas se efectuaron a 25°C con una disolución al 1% en peso de polímeros en THF correspondiente a DIN ISO 1628-1).

Ejemplo 1

En un recipiente de polimerización de 1 m^3 con agitador se dispusieron a 20 hasta 25°C (temperatura ambiente)

85,80 kg	de agua desionizada
0,10 kg	de un látex polímero acuoso (obtenido mediante polimerización en emulsión de estireno iniciada a través de radicales; contenido en producto sólido polímero 33% en peso) con un diámetro de partícula promedio en peso D_{W50} de 30 nm,
0,02 kg	de p-dodecilsulfonato-sal sódica,
0,45 kg	de estireno,
1,64 kg	de metacrilato de metilo,
1,58 kg	de acetato de vinilo,
16,36 kg	de acrilato de 2-etilhexilo, y
10,50 kg	de alimentación II,

ES 2 289 321 T3

calentándose bajo agitación y atmósfera de nitrógeno a 85°C, y agitándose 15 minutos a esta temperatura. La conversión de monómeros ascendía a > 95%. A continuación se añadieron con dosificación bajo agitación y mantenimiento de la temperatura de reacción, comenzando simultáneamente, el resto de alimentación II en el intervalo de 4 horas y la alimentación I con una corriente de alimentación constante de 231,8 litros por hora. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a 70°C, y se añadió paralelamente la alimentación III y la alimentación IV a esta temperatura, comenzando simultáneamente en el intervalo de 1 hora. Después se introdujo en el recipiente de reacción vapor de agua a 4 bar durante 3 horas a esta temperatura y bajo agitación subsiguiente, alimentándose el vapor de agua saliente a un refrigerador para la separación de componentes volátiles. La dispersión acuosa de polímeros arrastrada se separó y se devolvió al recipiente de polimerización. A continuación se enfrió a temperatura ambiente.

La alimentación I es una emulsión acuosa de monómeros obtenida a partir de:

- 74,90 kg de agua desionizada
- 20,10 kg de una disolución acuosa al 35% en peso de sal sódica de un semisulfato de iso-octilfenol etoxilado, grado de etoxilado medio: 25 (Emulphor® NPS, marca de BASF AG).
- 4,95 kg de una disolución acuosa al 25% en peso de vinilsulfonato sódico,
- 14,74 kg de una disolución acuosa al 20% en peso de laurilsulfonato sódico,
- 14,03 kg de una disolución al 10% en peso de hidróxido sódico,
- 13,33 kg de estireno,
- 53,36 kg de metacrilato de metilo,
- 53,38 kg de acetato de vinilo,
- 528,71 kg de acrilato de 2-etilhexilo, y
- 3,57 kg de ácido acrílico.

Alimentación II:

- 65,50 kg de una disolución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico,

Alimentación III:

- 6,97 kg de una disolución acuosa al 10% en peso de hidroperóxido de terc-butilo.

La alimentación IV es una disolución de agente reductor obtenida a partir de:

- 0,69 kg de bisulfito sódico,
- 0,43 kg de acetona, y
- 11,10 kg de agua desionizada.

Para el control de la reproducibilidad se repitió en total cinco veces la carga de polimerización. Como se desprende de la tabla 1, las dispersiones D1 a D5 obtenidas en este caso muestran sólo divergencias reducidas en los valores determinados, como contenidos en producto sólido, valores de K, posición de ambos máximos en la distribución de tamaños de partícula, contenidos en coagulado o viscosidades.

ES 2 289 321 T3

Ejemplo comparativo V1

(Análogamente al ejemplo 1 de la DE-A 19633967)

El ejemplo 1 se repitió con la excepción de que se dispuso en el recipiente de polimerización únicamente

85,80 kg de agua desionizada,

0,02 kg de p-dodecilfenilsulfonato-sal sódica, y

10,50 kg de alimentación II,

y la alimentación I estaba constituida por

74,90 kg de agua desionizada,

20,10 kg de una disolución acuosa al 35% en peso de Emulphor® NPS,

4,95 kg de una disolución acuosa al 25% en peso de vinilsulfonato sódico,

14,74 kg de una disolución acuosa al 20% en peso de laurilsulfonato sódico,

14,03 kg de una disolución acuosa al 10% en peso hidróxido sódico,

13,78 kg de estireno,

55,00 kg de metacrilato de metilo,

54,96 kg de acetato de vinilo,

545,07 kg de acrilato de 2-etilhexilo, y

3,57 kg de ácido acrílico.

Además, una vez alcanzada una temperatura de reacción de 85°C se añadió con dosificación la alimentación I durante 6 minutos con una velocidad de alimentación de 46,36 litros de hora, y después, en el intervalo de 40 minutos, se aumentó continuamente a una velocidad de alimentación de 231,8 litros por hora, y se dejó a esta velocidad de alimentación hasta el final de la alimentación I. El resto de alimentación II se añadió continuamente al recipiente de polimerización durante 5 horas, comenzando al mismo tiempo que la alimentación I. Todos los demás pasos de procedimiento se efectuaron según el ejemplo 1. Los parámetros determinados a partir del ensayo comparativo están alistados igualmente en la tabla 1.

TABLA 1

Comparación de los valores resultantes a partir de las dispersiones D1 a D5 y V1

Dispersión	D1	D2	D3	D4	D5	V1
Contenido en producto sólido (% en peso)	70	69	71	70	69	70
Valor de K	92	90	89	88	91	85
Distribución de tamaños de partícula	Máximo 1 (nm)	150	155	160	150	155
	Máximo 2 (nm)	680	660	650	670	650
	Partícula < 400 nm (% en peso)	38	40	42	37	36
	Partícula ≥ 400 nm (% en peso)	62	60	58	63	64
Contenido en coagulado (% en peso)	0,007	0,009	0,010	0,010	0,008	0,014
Viscosidad (mPa*s)	669	645	682	658	652	635
Como se desprende de la tabla 1, las dispersiones D1 a D5 según la invención se distinguen de la dispersión comparativa V1 esencialmente en el valor de K, en la distribución de tamaños de partícula, así como el contenido en coagulado. Además es esencial que el tiempo de ciclo total de V1 en comparación con D1 a D5 es aproximadamente 45 minutos más elevado.						

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímero con un contenido en producto sólido polímero $\geq 50\%$ en peso mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada a través de radicales de compuestos con insaturación etilénica (monómeros), **caracterizado** porque
 - a) se dispone en un recipiente de polimerización una mezcla que contiene
 - Cantidad parcial 1 de agua desionizada
 - 0,001 a 0,5 partes en peso de semilla de polímero con un diámetro de partícula promedio en peso ≤ 100 nm,
 - 0,0001 a 0,1 partes en peso de agente dispersante, y
 - 0,5 a 10 partes en peso de monómeros,
 - y los monómeros se polimerizan hasta una conversión de $\geq 80\%$ [etapa de polimerización A], y
 - b) a continuación se alimenta a la mezcla de reacción obtenida bajo condiciones de polimerización una emulsión de monómeros que contiene
 - Cantidad parcial 2 de agua desionizada,
 - 0,1 a 5 partes en peso de agente dispersante, y
 - 90 a 99,5 partes en peso de monómeros,[etapa de polimerización B],
 - c) ascendiendo la cantidad total de monómeros empleados para la polimerización a 100 partes en peso, y la cantidad total de agua desionizada a ≤ 100 partes en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cantidad parcial 1 de agua desionizada asciende a 2,0 hasta 30 partes en peso.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque como agentes dispersantes se emplean emulsionantes.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque como agentes dispersantes se emplean emulsionantes no iónicos y/o aniónicos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la semilla de polímero presenta un diámetro de partícula promedio en peso ≤ 50 nm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque como monómero se emplean mezclas de monómeros que contienen
 - un 50 a 99,9% en peso de ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes que presentan 1 a 12 átomos de carbono y/o estireno, o
 - un 50 a un 99,9% en peso de estireno y/o butadieno, o
 - un 50 a un 99,9% en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
 - un 40 a un 99,9% en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno.
7. Dispersión acuosa de polímeros obtenible conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según la reivindicación 7 como agente aglutinante para la modificación de formulaciones de cemento y mortero, así como a modo de pegamento.
9. Dispersión acuosa de polímeros según la reivindicación 7, cuyo polímero presenta una temperatura de transición vítrea $< 0^{\circ}\text{C}$.
10. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según la reivindicación 9 para la obtención de adhesivos de contacto.