



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 352 005**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04731348 .1**
96 Fecha de presentación : **06.05.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1626998**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.02.2006**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros.**

30 Prioridad: **16.05.2003 DE 103 22 466**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.02.2011

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

72 Inventor/es: **Schmid, Markus;**
Chowdhry, Mubarik, Mahmood;
Wegner, Peter;
Sunjuk, Mahmoud;
Preishuber-Pflugl, Peter;
Sava, Xavier y
Lindner, Ekkehard

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

ES 2 352 005 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).

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLÍMEROS.

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros por medio de una polimerización de, al menos, un compuesto (monómero) olefínicamente insaturado en un medio acuoso en presencia de, al menos, un agente dispersante, cuyo procedimiento se caracteriza porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido para la
10 polimerización, empleándose a título de catalizador sólido para la polimerización un material de soporte impregnado y/o tratado con un catalizador homogéneo para la polimerización, y empleándose como catalizador homogéneo para la polimerización un complejo metálico, que contiene a título de centro metálico un metal del grupo VIIIB, IB o IIB del Sistema Periódico.

15 Por otra parte, la invención se refiere a las dispersiones acuosas que pueden ser obtenidas de conformidad con el procedimiento según la invención así como a su empleo como agentes aglutinantes en pegamentos, en masas de sellado, en revoques de material sintético, en masas para el estucado de papel y en pinturas.

 Las dispersiones acuosas de polímeros (látices) son conocidas en general.
20 Estas dispersiones están constituidas por sistemas líquidos, que contienen en una distribución dispersada ovillos de polímeros (las denominadas partículas de polímeros) que están constituidas por varias cadenas polímeras enredadas entre sí, como fase dispersa en un medio acuoso dispersante. El diámetro promedio en peso de las partículas de polímeros se encuentra situado con frecuencia en el intervalo
25 comprendido entre 10 y 5.000 nm.

 Las dispersiones acuosas de polímeros presentan cuando se lleva a cabo la evaporación del medio acuoso dispersante el potencial para la formación de películas de polímeros, como ocurre en el caso de las soluciones polímeras cuando se lleva a cabo la evaporación del disolvente, con lo cual encuentran aplicación especialmente
30 como agentes aglutinantes. Como consecuencia de sus propiedades no agresivas con respecto al medio ambiente, estas dispersiones de polímeros adquieren un significado cada vez mayor.

- 2 -

La obtención de las dispersiones acuosas de polímeros se lleva a cabo con frecuencia con ayuda de una polimerización acuosa en emulsión iniciada por medio de radicales [véanse, por ejemplo, las publicaciones Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, página 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, en 5 High Polymer Latices, Vol. 1, página 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, página 246 y siguientes, capítulo 5 (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 hasta 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, 10 Berlín 1969]. Lo característico de estos procedimientos consiste en que son empleados los denominados formadores de radicales a título de catalizadores para la polimerización y en que son empleados como monómeros principales, por regla general, los denominados monómeros polares.

Por otra parte, se conoce una pluralidad de catalizadores para la 15 polimerización cuyo efecto polimerizante no está basado en la formación de radicales sino en una denominada inserción de los monómeros. Para estos procedimientos de polimerización son adecuados, de manera especial, los monómeros denominados apolares. En este caso son empleados, en caso en que lo sean, los monómeros polares únicamente en cantidades subordinadas para llevar a cabo la modificación de las 20 propiedades del polímero. Los catalizadores para la polimerización, que son empleados para estos procedimientos de polimerización, son especialmente complejos de metales de transición catalíticamente activos o bien complejos de metales de transición en combinación con compuestos, que activan a los complejos de los metales de transición, que se denominan activadores. Como consecuencia de 25 la sensibilidad a la hidrólisis, que es elevada por regla general, de los complejos de los metales de transición o bien de las combinaciones del complejo de los metales de transición / activador, estas reacciones de polimerización se llevan a cabo de manera usual en forma de una polimerización en masa, siendo el monómero simultáneamente reactivo y disolvente o en forma de una polimerización en solución, 30 conteniendo disuelto un disolvente no acuoso, con frecuencia orgánico aprótico, tanto el complejo de los metales de transición o bien la combinación del complejo de los metales de transición / activador, al monómero y al polímero formado. Lo

- 3 -

esencial consiste en que, en el ámbito de esta publicación, se denominan "catalizadores homogéneos para la polimerización" a estos complejos de metales de transición o bien a estas combinaciones de complejos de metales de transición / activadores disueltos de manera homogénea en el monómero, en el disolvente o, de manera general, en el medio de la polimerización. A título de ejemplo a este respecto pueden citarse las publicaciones DE-A 10017660, DE-A 10118633, Leclerc et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1998, 37, página 922 y siguientes, Ziegler et al., Angew. Chem., 1955, 67, página 541 y siguientes, Natta, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, página 1488 y siguientes así como la publicación de los autores Sinn y Kaminsky, Adv. Organomet. Chem. 1980, 18, página 99 y siguientes.

Recientemente se ha informado sobre la polimerización de monómeros por medio de una inserción de monómeros en medio acuoso con complejos de metales transición estables a la hidrólisis o bien con combinaciones de complejos de metales de transición / activadores estables a la hidrólisis. A este respecto deben ser citadas, a título de ejemplo, las publicaciones de Mecking, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, páginas 534 hasta 540, Bauers y Mecking, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, páginas 3020 hasta 3022, Mecking et al. Chem. Commun. 2000, páginas 301 y 302, Spitz et al., Macromol. Symp. 2000, 150, página 53 y siguientes así como las solicitudes de patentes publicadas, no examinadas WO 01/44325, WO 00/20464, DE-A 2923206 y DE-A 3345785.

De igual modo, es conocida la polimerización de los monómeros con monóxido de carbono en medio acuoso por medio de una inserción de monómeros con complejos de metales de transición estables a la hidrólisis o bien con combinaciones de complejos de metales de transición / activadores estables a la hidrólisis. Ejemplos a este respecto se encuentran en las publicaciones Held et al., Macromolecules 2002, 35, páginas 3342 hasta 3347, Lindner et al., J. Organomet. Chem. 2000, 602, página 173 y siguientes, Sheldon et al., Angew. Chem. 2000, 112, página 825 y siguientes así como en las solicitudes de patente publicadas, no examinadas WO 00/63277, DE-A 19829520, DE-A 19829520, DE-A 19917920 y DE-A 10061877.

De igual modo, también pueden ser polimerizados dienos conjugados, tal como por ejemplo el butadieno, en medio acuoso con complejos de metales de

- 4 -

transición estables a la hidrólisis o bien con combinaciones de complejos de metales de transición / activadores estables a la hidrólisis por medio de una inserción [véanse, por ejemplo, las publicaciones de los autores Ono y Kato, J. Polym. Sci. A. 2000, 38, páginas 1083 hasta 1089, Rinehart, J. Polym. Sci. C. 1969, 27, páginas 7 hasta 25 así
5 como la publicación DE-A 2332921].

Por otra parte, la publicación DE-A 19859191 divulga la polimerización con apertura del anillo de olefinas cíclicas en medio acuoso con complejos de metales de transición estables a la hidrólisis o bien con combinaciones de complejos de metales de transición / activadores estables a la hidrólisis.

10 El inconveniente de estos procedimientos de polimerización denominados "en ausencia de radicales" consiste en que los complejos de los metales de transición, que son empleados a título de catalizadores para la polimerización - frecuentemente compuestos caros de metales nobles - permanecen molecularmente disueltos en la dispersión acuosa de los polímeros y, de este modo, únicamente pueden ser
15 utilizados una sola vez. De igual modo, los complejos de los metales de transición, que quedan remanentes en las dispersiones acuosas de los polímeros, pueden ser perjudiciales para la aplicación ulterior, por ejemplo en el caso de la formación de una película de polímero o pueden contribuir a la coloración de la película de polímero formada.

20 Partiendo de este estado de la técnica, la tarea de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento para llevar a cabo la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, según el cual no sean empleados catalizadores para la polimerización formadores de radicales o molecularmente disueltos para llevar a cabo la polimerización de los compuestos olefínicamente insaturados y según
25 el cual los catalizadores para la polimerización puedan ser separados de forma sencilla de la dispersión acuosa de polímeros una vez concluida la reacción de polimerización.

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

30 Como catalizadores sólidos para la polimerización se entenderán aquellos catalizadores para la polimerización que presenten una solubilidad $\leq 0,1$ % en peso, con frecuencia $\leq 0,05$ % en peso y, a menudo, $\leq 0,01$ % en peso en agua desionizada a 20°C.

- 5 -

Los catalizadores sólidos para la polimerización pueden presentarse en principio en cualquier forma y tamaño, por ejemplo en forma de cilindros, de anillos, de bolas, de cuerpos huecos, de redes, de tejidos o de partículas amorfas. Con frecuencia, los catalizadores sólidos para la polimerización se presentan en forma de

5 partículas amorfas y/o porosas con un diámetro medio de las partículas situado en el intervalo comprendido entre 1 μm y 10 μm , a menudo situado en el intervalo comprendido entre 10 μm y 1 cm o bien en el intervalo comprendido entre 30 μm y 1.000 μm .

Como compuestos (monómeros) etilénicamente insaturados entran en

10 consideración, de conformidad con la invención, tanto los compuestos hidrocarbonados puros etilénicamente insaturados así como, también, las α -olefinas que contienen heteroátomos tales como los ésteres del ácido (met)acrílico así como los alcoholes homoalílicos o los alcoholes alílicos, los homoaliléteres o los aliléteres o los halogenuros de homoalilo o los halogenuros de alilo. Entre los hidrocarburos

15 puros etilénicamente insaturados son adecuados los 1-alquenos con 2 hasta 20 átomos de carbono. Entre estos alquenos deben ser señalados los alquenos de bajo peso molecular tal como, por ejemplo, el eteno o los α -alquenos con 3 hasta 20 átomos de carbono, tales como el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, el 1-hepteno, el 1-octeno. Evidentemente también pueden ser empleadas las olefinas

20 cíclicas tales como, por ejemplo, el ciclopenteno, el ciclohexeno o el norborneno, los dienos conjugados tales como, por ejemplo, el 1,3-butadieno (butadieno), el 2-clorobutadieno, el 2-metilbutadieno o el 2,3-dimetilbutadieno, los compuestos olefínicos aromáticos, tales como el estireno, el α -metilestireno o el orto-viniltolueno, el meta-viniltolueno o bien el para-viniltolueno así como los ésteres de

25 vinilo tales como el acetato de vinilo o el propionato de vinilo. Sin embargo son especialmente adecuados los 1-alquenos con 1 hasta 20 átomos de carbono. Entre estos alquenos deben ser señalados el eteno, el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno o el 1-octeno así como el 1-deceno, el 1-dodeceno, el 1-tetradeceno, el 1-hexadeceno y el 1-octadeceno así como las fracciones olefínicas de un craqueo que

30 contengan a los anteriores. Evidentemente es posible de conformidad con la invención emplear los monómeros que han sido citados más arriba de manera individual o en mezcla. De manera general, los monómeros citados constituyen los

- 6 -

monómeros principales que, con relación a la cantidad total de monómeros, constituyen en conjunto una proporción ≥ 50 % en peso, de manera especial ≥ 80 % en peso o ≥ 90 % en peso. Con frecuencia la mezcla de monómeros, que debe ser polimerizada, está constituida en un 100 % en peso por, como mínimo, uno de los monómeros que han sido citados más arriba.

Por otra parte, también es posible, sin embargo, emplear los monómeros que han sido citados más arriba en mezcla con aquellos compuestos etilénicamente insaturados, que contengan como elemento estructural como mínimo un grupo amida, un grupo ácido y/o sus aniones correspondientes. A título de ejemplo pueden citarse los ácidos monocarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados así como sus amidas, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, la acrilamida, la metacrilamida, además el ácido vinilsulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido 10-undecenoico, el ácido 3-butenico, el ácido 4-pentenoico, el ácido 5-hexenoico y sus correspondientes sales de metales alcalinos y de amonio. En el caso normal los monómeros que contienen grupos amida o que contienen grupos ácido están contenidos únicamente a título de monómeros modificadores en cantidades ≤ 50 % en peso, ≤ 10 % en peso, de manera preferente ≤ 5 % en peso, respectivamente referido a la cantidad total de los monómeros.

En el procedimiento, de conformidad con la invención, se utiliza al menos, de forma concomitante, un agente dispersante, que contenga en distribución dispersada en la fase acuosa a las partículas de los polímeros que se forman durante la polimerización y que, de este modo, garantice la estabilidad de la dispersión acuosa de polímeros formada. Con frecuencia, especialmente cuando el catalizador sólido para la polimerización presente esté muy finamente dividido, por ejemplo entre 1 y 10 μm , se mantienen también distribuidos en forma dispersada las partículas sólidas del catalizador para la polimerización en la fase acuosa. Como agentes dispersantes entran en consideración tanto los coloides protectores así como, también, los emulsionantes.

Los coloides protectores adecuados son, por ejemplo, los alcoholes polivinílicos, los polialquilenglicoles, las sales de los metales alcalinos de los ácidos

- 7 -

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

Evidentemente, también pueden ser empleadas las mezclas constituida por emulsionantes y/o por coloides protectores. Con frecuencia son empleados de manera
15 exclusiva emulsionantes a título de agentes dispersantes, cuyo peso molecular relativo se encuentra de manera usual por debajo de 1.500 en contra de lo que ocurre en el caso de los coloides protectores. Estos emulsionantes pueden ser tanto de naturaleza aniónica, como catiónica o no iónica. Evidentemente, en el caso en que sean utilizadas mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales
20 tienen que ser compatibles entre sí, lo cual puede ser verificado en caso de duda por medio de un reducido número de ensayos previos. En general los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con los emulsionantes no iónicos. Lo mismo es válido también para los emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos no son compatibles entre sí en la mayoría de los casos. Una
25 recopilación de los emulsionantes adecuados se encuentra en la publicación Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 hasta 208.

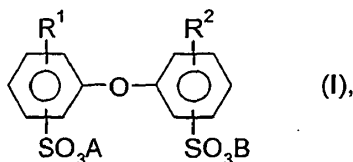
Los emulsionantes no iónicos que pueden ser utilizados son, por ejemplo, monoalquilfenoles, dialquilfenoles y trialquilfenoles etoxilados (grado de EO: desde
30 3 hasta 50, resto alquilo: desde 4 hasta 12 átomos de carbono) así como los alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: desde 3 hasta 80; resto alquilo: desde 8 hasta 36 átomos de carbono). Ejemplos a este respecto son las marcas Lutensol[®] A (etoxilatos

- 8 -

de alcoholes grasos con 12 hasta 14 átomos de carbono, grado de EO: desde 3 hasta 8), las marcas Lutensol[®] AO (etoxilatos de oxoalcoholes con 13 hasta 15 átomos de carbono, grado de EO: desde 3 hasta 30), las marcas Lutensol[®] AT (etoxilatos de alcoholes grasos con 16 hasta 18 átomos de carbono, grado de EO: desde 11 hasta 80), las marcas Lutensol[®] ON (etoxilatos de oxoalcoholes con 10 átomos de carbono, grado de EO: desde 3 hasta 11) y las marcas Lutensol[®] TO (etoxilatos de oxoalcoholes con 13 átomos de carbono, grado de EO: desde 3 hasta 20) de la BASF AG.

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

A título de otros emulsionantes aniónicos se han acreditado así mismo los compuestos de la fórmula general I



en la que R¹ y R² significan átomos de H o alquilo con 4 hasta 24 átomos de carbono y no son simultáneamente átomos de H, y A y B pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones de amonio. En la fórmula general I, significan R¹ y R², de manera preferente, restos alquilo lineales o ramificados con 6 hasta 18 átomos de carbono, de manera especial con 6, con 12 y con 16 átomos de carbono o átomos de H, sin que R¹ y R² signifiquen al mismo tiempo átomos de H. De manera preferente A y B son sodio, potasio o amonio, siendo especialmente preferente sodio. Son especialmente ventajosos aquellos compuestos I, en los cuales A y B significan sodio, R¹ significa un resto alquilo ramificado con 12 átomos de carbono y R² significa un átomo de H o significa R¹. Con frecuencia son empleadas mezclas industriales, que presentan una proporción comprendida entre un 50 y un 90 % en peso del producto monoalquilado,

- 9 -

por ejemplo el producto Dowfax[®] 2A1 (marca de la firma Dow Chemical Company). Los compuestos I son conocidos en general, por ejemplo por la publicación US-A 4 269 749, y pueden ser adquiridos en el mercado.

Los emulsionantes con actividad catiónica adecuados son las sales de amonio, las sales de alcanolamonio, las sales de piridinio, las sales de imidazolinio, las sales de oxazolinio, las sales de morfolinio, las sales de tiazolinio así como las sales de los óxidos de amina, las sales de quinolinio, las sales de isoquinolinio, las sales de tropillo, las sales de sulfonio y las sales de fosfonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, que presentan por regla general un resto alquilo, aralquilo o un resto heterocíclico con 6 hasta 18 átomos de carbono. A título de ejemplo pueden citarse el acetato de dodecilamonio o el correspondiente hidrocloreto, los cloruros o los acetatos de los diversos ésteres del ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínicos, el cloruro de N-cetilpiridinio, el sulfato de N-laurilpiridinio así como el bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, el bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, el bromuro de N-octil-N,N,N-trimetilamonio, el cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio así como el tensioactivo geminal constituido por el dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. Se encuentra un gran número de otros ejemplos en la publicación H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Viena, 1981 y en la publicación Mc-Cutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

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

Por regla general son empleadas, en total, desde 0,05 hasta 10 partes en peso, con frecuencia desde 0,1 hasta 7 partes en peso y a menudo desde 1 hasta 5 partes en peso de agentes dispersantes, respectivamente referido a 100 partes en peso del medio acuoso, formado por las cantidades de agua desionizada y por el agente dispersante, al menos único.

De conformidad con la invención, es empleado a título de catalizador sólido para la polimerización un material de soporte impregnado y/o tratado con un catalizador homogéneo para la polimerización.

Los materiales de soporte que entran en consideración son, por regla general, inertes y no presentan de por sí un efecto catalizador de la polimerización. Estos

- 10 -

materiales de soporte pueden ser tanto de naturaleza orgánica así como, también, de naturaleza inorgánica.

A título de soportes orgánicos son adecuados los materiales que se presentan en forma de partículas. Entran en consideración los carbones activos, la celulosa, el dextrano, la dextrosa o los polímeros o los copolímeros orgánicos. Los polímeros y los copolímeros abarcan, por ejemplo, las poliolefinas tales como el polietileno, el polipropileno, el poli-1-buteno y el polimetilen-1-penteno y los copolímeros con monómeros en los que están basados estos polímeros, así mismo los poliésteres, las poliamidas, el cloruro de polivinilo, los poliacrilatos y los polimetacrilatos así como el poliestireno. Por otra parte, son adecuados los copolímeros, especialmente los copolímeros ternarios constituidos por monóxido de carbono y por compuestos olefínicamente insaturados tales como el eteno, el propeno o el 1-buteno, es decir por ejemplo terpolímeros de monóxido de carbono / eteno / propeno o terpolímeros de monóxido de carbono / eteno / 1-buteno. Los materiales de soporte orgánicos adecuados son empleados, por regla general, en forma de polvo polímero desecado, cuyas partículas presenten, de manera preferente, un tamaño de grano situado en el intervalo comprendido entre 5 y 300 μm , con frecuencia en el intervalo comprendido entre 10 y 150 μm o bien en el intervalo comprendido entre 30 y 80 μm . Los sistemas de soporte polímeros pueden ser preparados según procedimientos conocidos en general.

A título de soportes inorgánicos entran en consideración materiales tales como, por ejemplo, el gel de sílice, los óxidos de aluminio, de magnesio, de titanio, de circonio, de boro, de calcio o de cinc, los aluminosilicatos, los polisiloxanos, el talco, los silicatos estratificados o las zeolitas. De la misma manera, son adecuados a título de soportes otros compuestos metálicos difícilmente solubles en agua, tales como las sales metálicas difícilmente solubles, por ejemplo los sulfatos metálicos, tal como el sulfato de bario así como los sulfuros metálicos o los fosfatos metálicos. Los soportes especialmente preferentes son, por ejemplo, los geles de sílice, de manera preferente aquellos de la fórmula $\text{SiO}_2 - a \text{Al}_2\text{O}_3$, en la que a significa un número situado en el intervalo comprendido entre 0 y 2, de manera preferente comprendido entre 0 y 0,5, es decir los aluminosilicatos o el dióxido de silicio. Como geles de sílice son adecuados los geles de sílice granulares, por ejemplo el producto comercial

- 11 -

SG 332 de la firma Grace, los geles de sílice sililados, que pueden ser obtenidos a partir de gel de sílice tradicional por medio de un tratamiento con trimetilclorosilano, gel de sílice pasivado, que puede ser obtenido por medio de un tratamiento del gel de sílice tradicional con triálquilos de aluminio, o gel de sílice esférico, por ejemplo el

5 producto Silicagel[®] ES 70x de la firma Crosfield. Los polisiloxanos, por ejemplo el producto Deloxan[®] de la firma Degussa, así como los silicatos estratificados ácidos, por ejemplo el producto K10 de la firma Südchemie, pueden ser empleados igualmente como materiales de soporte. Por otra parte, pueden ser empleados ácidos silícicos pirógenos, es decir ácidos silícicos altamente dispersados, que son

10 fabricados de manera usual por medio de una hidrólisis a la llama del tetracloruro de silicio en la llama de gas detonante. Los ácidos silícicos pirógenos se caracterizan por una superficie prácticamente exenta de poros y disponen de un número reducido de grupos hidroxilo libres. De manera especialmente preferente, se hará uso de los geles de sílice, de manera especial de los geles de sílice esféricos o granulares. Estos

15 geles de sílice presentan, en general, un diámetro medio de las partículas comprendido entre 10 y 100 μm , de manera especial comprendido entre 30 y 80 μm . La superficie específica (BET) está situada en el caso de los geles de sílice preferentes, por regla general, en el intervalo comprendido entre 50 y 1.000 m^2/g , de manera especial en el intervalo comprendido entre 100 y 400 m^2/g , el volumen de los

20 poros está comprendido entre 0,5 y 5 ml/g , de manera especial está comprendido entre 1,0 y 3,5 ml/g .

El material de soporte puede ser impregnado y/o tratado con el catalizador homogéneo para la polimerización. En este caso, en el ámbito de esta descripción, el concepto de "impregnación" significa que el catalizador homogéneo para la

25 polimerización está aplicado sobre un material de soporte inerte, no reactivo, y que entre el material de soporte y el catalizador homogéneo para la polimerización se encuentran únicamente fuerzas de adsorción física. Por "tratamiento" debe entenderse que el catalizador homogéneo para la polimerización está aplicado sobre un material de soporte y que en este caso se forman enlaces químicos entre el

30 material de soporte y el catalizador homogéneo para la polimerización. Con esta finalidad pueden ser modificados específicamente por ejemplo los grupos funcionales sobre la superficie de los materiales de soporte inorgánicos, por ejemplo

- 12 -

en el caso de los geles de sílice o de los óxidos de aluminio. A título de ejemplo puede ser modificado específicamente el comportamiento superficial de los geles de sílice o de los óxidos de aluminio por medio de un tratamiento con halógenosilanos, con halógenoboranos, con alquilos de aluminio o con alquilos de boro o con sus
5 mezclas o con aminosilanos. Evidentemente, también son posibles otras formas intermedias de los catalizadores para la polimerización que han sido citados más arriba, en las cuales estén enlazadas químicamente cantidades parciales del catalizador homogéneo para la polimerización y las cantidades restantes estén enlazadas por adsorción física sobre el material de soporte sólido.

10 Del mismo modo, el técnico en la materia conoce procedimientos de síntesis para los catalizadores sólidos para la polimerización, en los cuales el catalizador homogéneo para la polimerización está presente en el momento de la obtención del material de soporte sólido, por ejemplo en el momento de llevar a cabo la precipitación o durante la elaboración subsiguiente y, de este modo, puede ser
15 incorporado químicamente en la estructura del soporte (a éste respecto véanse, por ejemplo, las publicaciones US-A 5567801, WO 96/28480, EP-A 559288, EP-A 511713 o EP-A 572087 así como la publicación de los autores Lindner et al., Angew. Chem., 1999, 111, páginas 2288 hasta 2309).

Por otra parte el técnico en la materia está familiarizado con la obtención de
20 un catalizador sólido para la polimerización, que está constituido por un material de soporte sólido, que ha sido impregnado o tratado ulteriormente con un catalizador homogéneo para la polimerización (a este respecto véanse, por ejemplo, las publicaciones US-A 5567801, US-A 5331083, EP-A 248483, EP-A 404228, EP-A 443687, EP-A 511713, EP-A 559288, EP-A 559289 o EP-A 722968).

25 De este modo, la obtención del catalizador sólido para la polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, de tal manera (véase con esta finalidad la publicación DE-A 19746280), que

- a) se suspende el material de soporte en un disolvente líquido aprótico apolar,
- b) se aporta de forma controlada a la suspensión, obtenida según a), un
30 catalizador homogéneo para la polimerización, disuelto en un disolvente líquido aprótico polar,
- c) se filtra la mezcla obtenida según b), en caso dado se lava con un disolvente

- 13 -

líquido aprótico apolar el residuo sólido obtenido y

- d) se libera del disolvente, todavía adherido, el catalizador sólido para la polimerización, obtenido en forma de residuo sólido, en vacío o en corriente de gas inerte,

5 o si

- i) se suspende el material de soporte en un disolvente líquido aprótico polar,
 ii) se aporta de manera controlada a la suspensión, obtenida según i), un catalizador homogéneo para la polimerización, disuelto en un disolvente líquido aprótico polar,
 10 iii) se combina la mezcla, obtenida según ii), de forma controlada con un disolvente líquido aprótico apolar,
 iv) se filtra la mezcla, obtenida según iii), en caso dado se lava el residuo obtenido con un medio líquido aprótico apolar y
 v) se libera del disolvente, todavía adherido, el catalizador sólido para la
 15 polimerización, obtenido como residuo sólido, en vacío o en corriente de gas inerte.

El material de soporte puede ser suspendido, de manera alternativa, también en la solución del catalizador y a continuación puede ser eliminado el disolvente en vacío.

- 20 En este caso, entran en consideración a título de disolventes líquidos apróticos apolares, ante todo, los hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados tales como el n-pentano, el iso-pentano, el hexano, el heptano, el octano, el decano, el dodecano, el isododecano o sus mezclas. También pueden ser empleadas mezclas industriales de varios de estos hidrocarburos tales como la querosina, el éter del
 25 petróleo o el producto Isopar E[®]. Por otra parte, a título de medios líquidos apróticos apolares deben citarse los disolventes cicloalifáticos tales como el ciclohexano o el norbornano. Por motivos de disponibilidad será empleado de manera preferente el n-pentano.

- Los disolventes líquidos apróticos polares adecuados están representados por
 30 los hidrocarburos halogenados, tales como el diclorometano, el dicloroetano o el cloroformo, por los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el etilbenceno, el xileno o el clorobenceno o por los éteres alifáticos tal como el

- 14 -

tetrahidrofurano o mezclas arbitrarias de estos compuestos. Por otra parte pueden ser empleados el acetonitrilo o la acetona a título de disolvente líquido aprótico polar o como un componente entre varios. De manera preferente, son empleados la acetona, el diclorometano, el tetrahidrofurano, el acetonitrilo o sus mezclas así como, de manera especial, el diclorometano. Lo decisivo consiste en que los líquidos descritos o bien las mezclas de los líquidos descritas de polaridad diferente no sean miscibles entre sí o lo sean únicamente en una pequeña cuantía. Esto es válido también, de manera especial, para los sistemas líquidos correspondientes dotados con componentes de la reacción disueltos o no disueltos, tal como el catalizador homogéneo para la polimerización o el material de soporte.

Sin embargo, en este caso es significativo que los catalizadores homogéneos para la polimerización y que los materiales de soporte deben ser elegidos de tal manera, que los catalizadores homogéneos para la polimerización estén anclados por vía física y/o química sobre el material de soporte sólido con una fuerza tal que no sean desprendidos del material de soporte sólido, o que únicamente lo sean en una pequeña cuantía, en el medio acuoso de la polimerización constituido por agua desionizada y por, al menos, un agente dispersante así como bajo las condiciones de la reacción.

De conformidad con la invención, a título de catalizador homogéneo para la polimerización es empleado un complejo metálico, que contiene como centro metálico un metal del grupo VIIIB, IB o IIB del Sistema Periódico, por ejemplo el cobre, la plata, el oro, el cinc, el cadmio, el mercurio, el hierro, el cobalto, el níquel, el rutenio, el rodio, el paladio, el osmio, el iridio o el platino, pero, de manera preferente, el hierro, el cobalto, el níquel, el rutenio, el rodio, el paladio, el osmio, el iridio o el platino y, de manera especialmente preferente, el cobalto, el níquel, el rutenio o el paladio. Tales complejos metálicos están descritos, por ejemplo, en las publicaciones EP-A 121965, EP-A 743336, WO 96/23010, WO 98/42664, WO 98/42665 o WO 01/10876.

Con frecuencia, tales complejos metálicos son activados sólo por medio de los denominados activadores. Cuando esto ocurra, se preparará de manera conveniente en primer lugar el catalizador sólido para la polimerización, llevándose a cabo la impregnación y/o el tratamiento del material de soporte sólido con el

- 15 -

catalizador homogéneo para la polimerización y aportándose el componente activador solamente a la mezcla para la polimerización, constituida por agua desionizada, el agente dispersante, al menos único, y el catalizador sólido para la polimerización, inmediatamente antes de la reacción de polimerización.

5 Para llevar a cabo la polimerización de los monómeros, de conformidad con la invención, son adecuados, por ejemplo, el acetato de 1,3-bis(di-(n-decil)fosfino)propano)paladio(II) sobre gel de sílice, el acetato de 1,3-bis(di-(n-decil)fosfino)propano)paladio(II) sobre carbón activo o el acetato de 1,3-bis(difenilfosfino)paladio(II) sobre gel de sílice.

10 En el procedimiento, de conformidad con la invención, pueden ser empleados en principio también los denominados catalizadores heterogéneos para la polimerización. En este caso, se entenderá en el ámbito de esta descripción por un catalizador heterogéneo para la polimerización un catalizador sólido para la polimerización, cuya materia sólida esté constituida esencialmente también por una
15 masa catalizadora de la polimerización, tal como por ejemplo se ha divulgado en la publicación de los autores Zieler et al., Angew. Chem. 1955, 67, página 541 y siguientes.

 Lo esencial del procedimiento consiste en que el procedimiento de conformidad con la invención puede ser llevado a cabo también en presencia de
20 monóxido de carbono para realizar la polimerización de los monómeros. Con esta finalidad pueden ser empleados en principio todos los monómeros que han sido citados más arriba. Sin embargo serán empleados de manera preferente compuestos hidrocarbonados puros etilénicamente insaturados, tales como los 1-alquenos con 2 hasta 20 átomos de carbono, las olefinas cíclicas, los dienos conjugados o los
25 compuestos olefínicos aromáticos y sus mezclas. Entre estos compuestos hidrocarbonados puros etilénicamente insaturados deben ser señalados los alquenos de bajo peso molecular tal como, por ejemplo el eteno o los α -alquenos con 3 hasta 20 átomos de carbono, tales como el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, el 1-hepteno, el 1-octeno. A título de olefinas cíclicas son empleados, por ejemplo, el
30 ciclopenteno, el ciclohexeno o el norborneno, a título de dienos conjugados son empleados, por ejemplo, el butadieno, el 2-clorobutadieno, el 2-metilbutadieno o el 2,3-dimetilbutadieno y a título de compuestos olefínicos aromáticos son empleados,

- 16 -

por ejemplo, el estireno, el α -metilestireno o el orto-viniltolueno, el meta-viniltolueno o bien el para-viniltolueno. Sin embargo, son especialmente adecuados los 1-alquenos con 2 hasta 20 átomos de carbono. Entre estos 1-alquenos deben ser señalados el eteno, el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno o el 1-octeno
5 así como el 1-deceno, el 1-dodeceno, el 1-tetradeceno, el 1-hexadeceno y el 1-octadeceno así como las fracciones olefínicas de un craqueador que los contengan. Evidentemente es posible, de conformidad con la invención, emplear los monómeros que han sido citados más arriba de manera individual o en mezcla. Los monómeros citados constituyen, por regla general, los monómeros principales que, con relación a
10 la cantidad total de los monómeros, suponen en conjunto una proporción $\geq 50\%$ en peso, de manera especial $\geq 80\%$ en peso o $\geq 90\%$ en peso. Con frecuencia la mezcla de monómeros que debe ser polimerizada está constituida en un 100 % en peso por al menos uno de los monómeros que han sido citados más arriba.

Como productos de la reacción son obtenidas dispersiones acuosas de
15 polímeros, que se denominan compuestos de policetonas. Las condiciones de la reacción bajo las cuales se hacen reaccionar a los monómeros y al monóxido de carbono en presencia de un catalizador sólido para la polimerización, corresponden de manera esencial a aquellas condiciones bajo las cuales son polimerizados los monómeros y el monóxido de carbono en medio acuoso en presencia de
20 catalizadores para la polimerización homogéneos disueltos. Estas condiciones son familiares para el técnico en la materia (a este respecto véanse, por ejemplo, las publicaciones DE-A 10061877 o EP-A 121965).

Para llevar a cabo la obtención de las dispersiones acuosas de policetonas son adecuados todos los catalizadores sólidos para la polimerización que sean capaces de
25 iniciar la formación de policetonas en medio acuoso. Con frecuencia, estos catalizadores son obtenidos por impregnación o por medio del tratamiento de un material de soporte sólido con un catalizador para la polimerización homogéneo, estable a la hidrólisis, adecuado para llevar a cabo la formación de policetonas.

Ejemplos de catalizadores para la polimerización homogéneos, estables a la
30 hidrólisis, para llevar a cabo la obtención de policetonas se encuentran, por ejemplo, en la publicación de los autores Held et al., Macromolecules 2002, 35, páginas 3342 hasta 3347, así como en las solicitudes de patente publicadas, no examinadas WO

00/63277 o DE-A 10061877.

Al mismo tiempo, también pueden hacerse reaccionar en medio acuoso, en principio, olefinas cíclicas en una reacción de polimerización con apertura del anillo con correspondientes catalizadores sólidos para la polimerización adecuados para dar
5 dispersiones acuosas de polímeros.

Es significativo que el procedimiento también puede ser llevado a cabo en presencia de una proporción ≤ 10 % en peso de un disolvente orgánico, referido al medio acuoso, constituido por agua y por el agente dispersante. En este caso, pueden ser empleados a título de disolventes orgánicos compuestos orgánicos polares
10 próticos o polares apróticos con un peso molecular ≤ 200 g/mol. Ejemplos a este respecto son los disolventes orgánicos apróticos polares, tales como los hidrocarburos halogenados, por ejemplo el diclorometano, el dicloroetano o el cloroformo, los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo el benceno, el tolueno, el etilbenceno, el xileno o el clorobenceno o los éteres alifáticos tal como el
15 tetrahidrofurano o mezclas arbitrarias de estos compuestos. Por otra parte, pueden ser empleados el acetonitrilo o la acetona a título de disolvente líquido aprótico polar o a título de un componente entre varios. Los disolventes orgánicos próticos polares son, por ejemplo, los alcoholes con 1 hasta 10 átomos de carbono, de manera especial los alcoholes con 1 hasta 6 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el metanol, el
20 etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el 1-butanol, el 2-butanol, el 2-metil-propanol-2, así como los correspondientes pentanoles, hexanoles o heptanoles isómeros. La cantidad del disolvente orgánico, referida al medio acuoso, que está constituido por agua y por el agente dispersante, supone a menudo una proporción ≤ 5 % en peso, o ≤ 3 % en peso o ≤ 1 % en peso. Con frecuencia, la reacción de polimerización se
25 lleva a cabo sin aporte de disolvente orgánico.

La cantidad del catalizador sólido para la polimerización, que es empleado para llevar a cabo la polimerización, depende de su actividad bajo las condiciones de la reacción y puede ser determinada por el técnico en la materia con ayuda de
simples ensayos previos. En este caso, desde el punto de vista económico es
30 ventajoso que los catalizadores sólidos para la polimerización y que las condiciones de la polimerización sean elegidos de tal manera que se formen como mínimo 100 g de polímero a partir de los monómeros por gramo de catalizador sólido para la

polimerización y por hora.

Para llevar a cabo el empleo de las dispersiones acuosas de polímeros, que pueden ser obtenidas de acuerdo con el procedimiento de polimerización de conformidad con la invención, es ventajoso con frecuencia que estas dispersiones presenten un contenido tan bajo como sea posible en compuestos de metales de transición [grupos VIIIB, IB, IIB del Sistema Periódico de los Elementos]. Por lo tanto, es ventajoso cuando sean elegidos para llevar a cabo la polimerización en medio acuoso aquellos catalizadores sólidos para la polimerización, cuya solubilidad de los metales sea tan pequeña como sea posible en el medio acuoso.

Si, por ejemplo, se utiliza un material de soporte sólido impregnado o tratado con un catalizador homogéneo para la polimerización a título de catalizador sólido para la polimerización, será ventajoso llevar a cabo la elección del material de soporte sólido, del catalizador homogéneo para la polimerización y el tipo y la forma de la aplicación del catalizador homogéneo para la polimerización de tal manera, que el catalizador homogéneo para la polimerización esté anclado firmemente sobre el material de soporte sólido. Es especialmente ventajoso que el catalizador homogéneo para la polimerización esté enlazado por vía física y/o química sobre el material de soporte sólido con una firmeza tal, que una vez llevada a cabo una carga de polimerización, permanezca sobre el material de soporte, al menos, una proporción del 90 % en peso, con frecuencia ≥ 95 % en peso o ≥ 98 % en peso del catalizador homogéneo, con relación a la cantidad total del catalizador homogéneo sobre el material de soporte antes de la reacción de polimerización. Esta determinación puede ser llevada a cabo, por ejemplo, de tal manera que se determina el contenido del metal de transición procedente del catalizador homogéneo para la polimerización sobre el material de soporte sólido antes y después de la reacción de polimerización; de manera alternativa puede llevarse a cabo también la medición del contenido del metal de transición en la dispersión acuosa de polímeros.

En una forma preferente de realización es empleado el catalizador sólido para la polimerización en forma de partículas, cuyo diámetro mínimo es mayor, como mínimo, en un factor de 10, que el diámetro promedio en peso de las partículas de polímeros que se forman por medio de la polimerización. Es ventajoso que el diámetro mínimo o que el tamaño de grano mínimo del catalizador sólido para la

- 19 -

polimerización se diferencie en el factor ≥ 20 , ≥ 50 o ≥ 100 del diámetro promedio en peso de las partículas del polímero.

La obtención de la dispersión acuosa de polímeros se lleva a cabo con frecuencia con exclusión del oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón así como bajo atmósfera de monóxido de carbono o bien bajo atmósfera de los monómeros.

La temperatura para la polimerización y la presión para la polimerización dependen en gran medida de la actividad del catalizador sólido empleado para la polimerización y de la reactividad de los monómeros que deben ser transformados. En este caso, la temperatura para la polimerización puede estar comprendida entre 0 y 200°C, o entre 20 y 150°C así como entre 40 y 120°C y la presión para la polimerización, medida en la fase gaseosa, está comprendida entre 1 y 300 bares, o entre 5 y 200 bares así como entre 10 y 100 bares (respectivamente valores absolutos).

La reacción de polimerización de los monómeros puede llevarse a cabo en principio de manera discontinua, de manera semicontinua o de manera continua, con o sin siembra de polímero. En este caso, se disponen inicialmente con frecuencia cantidades parciales o las cantidades totales del agua desionizada, del agente dispersante, al menos único, del catalizador sólido para la polimerización, al menos único, así como, en caso dado, de la siembra de polímero bajo atmósfera de gas inerte en una zona de reacción, se calientan hasta la temperatura para la reacción y se aportan a esta mezcla de la reacción las cantidades restantes, remanentes en caso dado, los componentes que han sido citados más arriba, la cantidad total de los monómeros así como, en caso dado, el monóxido de carbono. Así mismo es posible aportar a la mezcla de la reacción ya antes del calentamiento hasta la temperatura para la reacción, una cantidad parcial o la cantidad total de los monómeros o bien, en caso dado, del monóxido de carbono. Evidentemente, también es posible alimentar los monómeros a la mezcla de la reacción a medida que se produce su consumo de conformidad con la forma de proceder en gradiente conocida por el técnico en la materia. En este caso debe entenderse como zona de reacción un reactor adecuado para la polimerización tal como, por ejemplo, una cuba con agitador, una cascada de cubas con agitador, un reactor tubular o un reactor de paletas.

- 20 -

Las dispersiones acuosas de polímeros obtenidas presentan contenidos en materia sólida de polímero comprendidos entre un 0,1 y un 70 % en peso, comprendidos entre un 5 y un 65 % en peso o comprendidos entre un 10 y un 55 % en peso, respectivamente referido a la dispersión acuosa de polímeros.

5 Cuando la cantidad empleada para la polimerización del catalizador sólido para la polimerización sea pequeña, cuando sea fácilmente y económicamente accesible el catalizador para la polimerización o cuando el catalizador para la polimerización empleado no sea perjudicial como consecuencia de su composición y de su tamaño para el empleo ulterior de la dispersión acuosa de polímeros, el
10 catalizador sólido para la polimerización podrá dejarse con frecuencia en la dispersión acuosa de polímeros. Este puede ser el caso, por ejemplo, cuando sea empleado un catalizador sólido para la polimerización finamente dividido a base de materiales de soporte inorgánicos (por ejemplo dióxido de titanio, dióxido de silicio u óxido de aluminio) y cuando sean aportados por mezcla a la correspondiente
15 formulación los mismos materiales inorgánicos, por ejemplo a modo de pigmentos o de materiales de carga en el empleo subsiguiente de la dispersión acuosa de polímeros, a modo de agentes aglutinantes, por ejemplo en masas de pintura, en masas de pegamento, en masas de sellado, en masas para el revocado con material sintético o en masas para el estucado de papel.

20 Puesto que, por regla general, el catalizador sólido para la polimerización se diferencia en cuanto a su densidad y/o en cuanto al tamaño de sus partículas de la densidad y/o del tamaño de las partículas del polímero, podrá ser separado, en caso necesario, de la dispersión acuosa de polímeros formada de manera sencilla por medio de una filtración o de una centrifugación. Las correspondientes medidas del
25 procedimiento son conocidas por el técnico en la materia. Una vez llevada a cabo la separación del catalizador sólido para la polimerización, la dispersión acuosa de polímeros obtenida presenta, por regla general, un contenido en iones de metales de transición claramente menor en comparación con el de las dispersiones acuosas de polímeros correspondientes, preparadas a través de polimerización con catálisis
30 homogénea. De la misma manera, estas dispersiones acuosas de polímeros son adecuadas de manera excelente como agentes aglutinantes en pegamentos, en masas de sellado, en revoques de material sintético, en masas para el estucado de papel y en

pinturas.

El catalizador sólido separado puede ser liberado de la dispersión acuosa de polímeros adherida por medio de lavados con agua desionizada y puede ser conservado durante varias semanas o varios meses en forma húmeda o desecada, frecuentemente bajo un gas inerte, tal como por ejemplo el nitrógeno o el argón. Es ventajoso, desde el punto de vista económico, que este catalizador sólido para la polimerización, ya empleado, puede ser empleado de nuevo sin pérdida de actividad o únicamente con una ligera pérdida de actividad, para otras reacciones de polimerización de monómeros en medio acuoso en presencia de, al menos, un agente dispersante.

Por medio del presente procedimiento puede accederse a dispersiones acuosas de polímeros, que ya están listas para su utilización, a base de compuestos etilénicamente insaturados que están disponibles de una manera muy conveniente. En este caso es ventajoso desde el punto de vista industrial que las dispersiones acuosas de polímeros no contienen o únicamente contienen cantidades muy pequeñas de iones de metales de transición una vez efectuada la separación de los catalizadores sólidos para la polimerización y es ventajoso desde el punto de vista económico que el catalizador sólido para la polimerización puede ser reutilizado varias veces.

Ejemplos

1 Obtención del catalizador sólido para la polimerización

1.1 Obtención del 1-(di(dietilfosfonato-3-propil))fosfino-3-(dietilfosfonato-3-propil-8-trimetoxioctilfosfino)propano (1) [síntesis similar a la de la publicación de los autores Lindner et al., J Organomet. Chem. 2000, 602]

Se pesaron 600 mg de 1,3-difosfinopropano en un tubo de Schlenk de cristal de cuarzo con agitador magnético bajo atmósfera de un gas protector, constituido por argón, y se combinaron con 1,3 g de trimetoxi-7-octeno a la temperatura ambiente y se sometieron a irradiación con una lámpara de alta presión de mercurio (700 W) durante 10 horas bajo agitación. A continuación se aportaron bajo un gas protector, constituido por argón, 2,9 g de fosfonato de dietilalilo (99 % en peso, firma Aldrich) y se sometieron a irradiación durante otras 24 horas. A continuación se retiraron las materias primas no convertidas por medio de una eliminación por evaporación a 80°C y a 1 mbar (absoluto). Como residuo se obtuvieron 4,76 g de producto 1, lo que

- 22 -

corresponde a un rendimiento del 99 % en peso.

1.2 Obtención del bis(tetraflúorborato) de diacetonitril-1-(di(dietilfosfonato-3-propil))fosfino-3-(dietilfosfonato-3-propil-8-trimetoxioctilfosfino)-propano-paladio(II) (2)

5 Se dispuso inicialmente en un tubo de Schlenk con agitador magnético, bajo condiciones de un gas protector, constituido por argón, una solución de 0,417 g de tetraflúorborato de tetraquis(acetonitril)paladio(II) (firma Strem) en 10 ml de acetonitrilo anhidro y se combinó a 20 hasta 25°C (temperatura ambiente) con una solución de 0,82 g del producto 1 en 5 ml de acetonitrilo anhidro y se agitó durante 1
10 hora. A continuación se eliminó el disolvente en vacío (1 mbar absoluto). Tras una nueva solución del residuo en 10 ml de diclorometano anhidro se precipitó el producto 2 por medio de la adición de 20 ml de n-hexano y se secó tras filtración en vacío (véase el punto 1.1). Se obtuvieron 0,986 g del complejo 2, lo que corresponde a un rendimiento del 96 % en peso.

15 **1.3 Obtención de un catalizador sólido para la polimerización**

Se aportaron 2,63 g de 1,8-bis[(dimetoxi)metilsilil]octano y 0,75 g de agua desionizada, 30 mg de acetato de dibutilestano (95 % en peso, firma Aldrich) y 30 µl de metanol a una solución, constituida por 0,986 g del complejo 2, 5 ml de diclorometano anhidro y 5 ml de acetonitrilo anhidro y se agitó durante tres horas a
20 0°C en un tubo de Schlenk con un agitador magnético. Se formó un gel, que se secó en vacío (hasta 1 mbar absoluto). El producto sólido pulverulento obtenido se lavó tres veces con 30 ml de tolueno y de nuevo se secó en vacío (véase el punto 1.1). Se obtuvieron 1,2 g de catalizador sólido, en estado pulverulento, para la polimerización
3.

25 **2 Polimerización**

2.1 Ejemplo de polimerización 1

Se suspendieron 500 mg del catalizador sólido, en estado pulverulento, para la polimerización 3 bajo atmósfera de nitrógeno, en una mezcla constituida por 20 ml de agua desionizada, 12 ml de una solución al 1 % en peso de ácido tetrafluorbórico
30 en agua desionizada y 1 g de laurilsulfato de sodio (99 % en peso, firma Aldrich) en un autoclave de acero (volumen 150 ml) con agitador mecánico y con calentamiento eléctrico. Se aportaron 15 g de propeno a esta suspensión a la temperatura ambiente

- 23 -

y, a continuación, se ajustó la presión con monóxido de carbono a 50 bares. Tras el calentamiento hasta 60°C se reguló la presión durante un tiempo de reacción de cinco horas a 60 bares. A continuación se enfrió la mezcla de la reacción hasta la temperatura ambiente y el contenido del autoclave se descomprimió hasta la presión atmosférica.

El catalizador sólido, en estado pulverulento, para la polimerización 3 se separó de la dispersión acuosa de polímeros por medio de una filtración a través de una frita de porcelana (G3). El residuo de la filtración del catalizador para la polimerización, obtenido tras enjuagado con agua desionizada y secado, fue de 490 mg.

Se obtuvieron 40 g de una dispersión acuosa de copolímeros con un contenido en materia sólida del 23 % en peso y con un contenido en coagulado < 1 % en peso. En este caso se llevó a cabo la determinación del contenido en coagulado por medio de una filtración de la dispersión acuosa de polímeros a través de un filtro de 40 µm.

El diámetro medio de las partículas de los copolímeros fue de 250 nm. El punto de fusión se determinó con un valor de 150°C. La temperatura de transición vítrea era de 20°C.

Se llevó a cabo la determinación del peso molecular promedio en masa por medio de una cromatografía de permeación de gel (GPC) con un valor de 30.000 g/mol (hexafluorisopropanol con un 0,05 % en peso de sal potásica del ácido trifluoracético; la calibración se llevó a cabo con un patrón de polimetacrilato de distribución estrecha de la firma PSS con un peso molecular de $M = 505$ hasta $M = 2.740.000$; las regiones de elución situadas fuera de este intervalo se estimaron por medio de una extrapolación; la detección se llevó a cabo con un refractómetro diferencial HP 1100 de la firma Hewlett Packard).

Por otra parte la dispersión acuosa de copolímeros era estable y no mostró durante 10 semanas una separación de las fases, una sedimentación ni una formación de coagulado.

El contenido en materia sólida se determinó de forma general, efectuándose el secado de aproximadamente 1 g de la dispersión acuosa de los copolímeros en un crisol abierto de aluminio con un diámetro interno de aproximadamente 3 cm en un

- 24 -

armario para el secado a 100°C y a 10 mbares (absolutos) hasta constancia de peso. Para llevar a cabo la determinación del contenido en materia sólida se efectuaron respectivamente dos mediciones independientes y se formó el valor medio correspondiente.

- 5 El diámetro de partícula medio de las partículas de los copolímeros se determinó en general por medio de la difracción dinámica de la luz en una dispersión acuosa con una concentración comprendida entre un 0,005 y un 0,01 por ciento en peso, a 23°C, por medio de un dispositivo Autosizer IIC de la firma Malvern Instruments, Inglaterra. Se ha dado el diámetro medio de la evaluación acumulativa
10 (cumulant z-average) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

La determinación de la temperatura de transición vítrea o bien del punto de fusión se llevó a cabo en general de conformidad con la norma DIN 53765 por medio de un dispositivo DSC820, Serie TA8000 de la firma Mettler-Toledo.

2.2 Ejemplo de polimerización 2

- 15 Se repitió el ejemplo de polimerización 1 con la diferencia de que únicamente fueron empleados 450 mg del residuo sólido del catalizador para la polimerización procedente del ejemplo de polimerización 1 en lugar de 500 mg de catalizador sólido para la polimerización 1 fresco y de que fue empleado un 1-butenio en lugar de propeno.

- 20 Se recuperaron 442 mg del catalizador sólido para la polimerización por medio de una filtración. Se obtuvieron 39 g de una dispersión acuosa de los copolímeros al 20 % en peso, cuyas partículas de copolímeros presentaron un tamaño medio de partícula de 220 nm. El copolímero presentaba una temperatura de transición vítrea de 10°C y un peso molecular medio de 35.000 g/mol.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros por medio de una polimerización de, al menos, un compuesto olefínicamente insaturado en un medio acuoso en presencia de, al menos, un agente dispersante, **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido para la polimerización, empleándose como catalizador sólido para la polimerización un material de soporte impregnado y/o tratado con un catalizador homogéneo para la polimerización y empleándose como catalizador homogéneo para la polimerización un complejo metálico que contiene como centro metálico un metal del grupo VIIIB, IB o IIB del Sistema Periódico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se lleva a cabo la polimerización de, al menos, un compuesto olefínicamente insaturado, en presencia de monóxido de carbono.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el medio acuoso contiene una proporción ≤ 10 % en peso de un disolvente orgánico aportado.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el catalizador sólido para la polimerización se separa de la dispersión acuosa de polímeros formada por medio de una filtración o de una centrifugación.

5.- Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros por medio de una polimerización de, al menos, un compuesto olefínicamente insaturado en un medio acuoso en presencia de, al menos, un agente dispersante, **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido para la polimerización, que ha sido separado a partir de una dispersión acuosa de polímeros de conformidad con la reivindicación 4.

6.- Dispersión acuosa de polímeros, que puede ser obtenida de conformidad con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.

7.- Empleo de la dispersión acuosa de polímeros según la reivindicación 6 como agente aglutinante en pegamentos, en masas de sellado, en revoques de material sintético, en masas para el estucado de papel y en pinturas.