

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 559**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2021 PCT/EP2021/074591**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2022 WO22049304**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2021 E 21772804 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024 EP 4211174**

54 Título: **Proceso multietapa para producir dispersión polimérica de partículas diferenciadas**

30 Prioridad:

07.09.2020 EP 20194943

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2025

73 Titular/es:

ORGANIK KIMYA SAN. VE TIC. A.S. (50.00%)
Organik Building Mimar sinan mahallesi Cendere
Yolu No: 146
34075 Kemerburgaz/Eyup, Istanbul, TR y
ORGANIK KIMYA NETHERLANDS BV (50.00%)

72 Inventor/es:

PEREZ LORENZO, GUILLERMO;
KAPLAN, MAHIR y
ARSLAN ÜLKER, FATMA

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 999 559 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso multietapa para producir dispersión polimérica de partículas diferenciadas

5 La presente invención se refiere a un proceso multietapa de polimerización por emulsión de radicales para producir una dispersión polimérica de partículas diferenciadas dispersas en agua, produciendo así una novedosa composición polimérica en forma de estrella, donde se modifican las propiedades en húmedo y en seco del polímero de dispersión obtenido por polimerización por radicales en emulsión en agua. La presente invención también se refiere a su uso en aplicaciones de recubrimientos, textiles y adhesivas.

10 Los polímeros en forma de estrella se dieron a conocer por primera vez en la década de los años 40 del siglo pasado como poliamidas en forma de estrella. Otra divulgación se produjo en la década de los años 60 del siglo pasado, demostrando el primer estudio un método para crear polímeros en forma de estrella bien definidos mediante polimerización aniónica viva. Los al menos tres brazos de los polímeros en forma de estrella pueden ser químicamente
15 idénticos o diferentes. Adicionalmente, los brazos individuales pueden comprender múltiples polímeros, dando lugar a polímeros de bloque estrellado o copolímeros estrellados. Las propiedades únicas de los polímeros en forma de estrella proceden de su estructura química, así como de la longitud y el número de sus brazos.

20 Los polímeros en forma de estrella típicos en el estado de la técnica son una clase de polímeros ramificados con una estructura de al menos tres cadenas lineales conectadas a un núcleo central. Suelen utilizarse en la industria farmacéutica y normalmente las cadenas lineales que se extienden desde el núcleo son de un tamaño mucho mayor que este.

25 El documento US 9.399.694 B2 divulga una composición polimérica que comprende una o más macromoléculas en estrella formadas por una polimerización por radicales controlada viva de brazo primero y que tiene un núcleo y una pluralidad de brazos poliméricos, en donde al menos un brazo de la pluralidad de brazos poliméricos es un brazo hidrófilo, y al menos un brazo de la pluralidad de brazos es un brazo copolimérico. El brazo copolimérico tiene diferentes segmentos en sí mismo en términos de hidrofilia y el brazo polimérico hidrófilo es más corto que el brazo copolimérico. El documento EP 3 670 552 A1 divulga polímeros de emulsión polimodal y de emulsión asistida por
30 resina soluble en álcali.

Es conocido en el estado de la técnica disponer de diferentes brazos poliméricos con el fin de conferir diferentes propiedades a dichos polímeros en forma de estrella. Sin embargo, nunca se ha divulgado la posibilidad de modificar las propiedades en húmedo y en seco de los polímeros de dispersión, aprovechando la capacidad de la capa exterior de las partículas de polímero dispersas para hincharse o disolverse en agua en condiciones adecuadas, de modo que, tras hincharse o disolverse, se formen partículas en forma de estrella en la dispersión.

35 Por tanto, el objeto de la presente invención es utilizar la capacidad de la capa exterior de las partículas poliméricas dispersas para hincharse o disolverse en agua en las condiciones adecuadas de pH, temperatura y/o la presencia de agentes hinchantes capaces de producir ese efecto en la capa exterior polimérica, mientras que el núcleo de la partícula permanece prácticamente inalterado por ese proceso de hinchamiento/disolución.

Por consiguiente, la presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

45 Las partículas poliméricas dispersas obtenidas por la presente invención son esféricas y comprenden un núcleo y una capa exterior. A diferencia de los típicos polímeros en forma de estrella, no tienen largas cadenas de polímeros que se extiendan desde el núcleo. Sin embargo, la capa exterior tiene la capacidad de hincharse en condiciones adecuadas para formar una partícula con forma de estrella. La hinchamiento de la capa externa no tiene por qué ser simétrica ni proporcional. La capa exterior no cubre necesariamente por completo el núcleo, por lo que la hinchamiento de la capa
50 externa puede dar lugar a un patrón globular. Por tanto, la hinchamiento no se produce solo con una partícula más grande y da lugar a una forma como una partícula en forma de estrella.

El concepto de disolución está claro, bien definido en la bibliografía e incluso cercano a la experiencia de todos. Cuando se añade al agua un soluto de bajo peso molecular, tal como azúcar o sal, el proceso de disolución se produce casi inmediatamente. Las moléculas abandonan la red cristalina progresivamente, desaparecen en el agua y forman una solución transparente y estable.

60 Por otro lado, el concepto de hinchamiento y disolución de polímeros, con todos sus casi infinitos estados intermedios, se convierte en un proceso mucho más complejo. Aunque esos conceptos son familiares para el experto en la materia, ha hecho falta mucho trabajo específico para comprender este fenómeno. Las moléculas de polímero, especialmente los de alto peso molecular, se comportan de manera muy diferente a la del azúcar o la sal. Constituyen largas cadenas con un gran número de segmentos, formando espirales fuertemente plegadas que incluso se enredan entre sí. Numerosas fuerzas de cohesión y atracción, tanto intra como intermoleculares, mantienen unidas estas espirales. Basándose en estas características, cabe esperar diferencias notables en el comportamiento de disolución mostrado por los polímeros. Debido a su tamaño, forma enrollada y las fuerzas de atracción entre ellas, las moléculas de polímero se disuelven con bastante más lentitud que las moléculas de bajo peso molecular. El hinchamiento del

polímero siempre precede a la disolución y esta solo se produce si se ha producido el hinchamiento, anteriormente. Billmeyer Jr. (1975), por ejemplo, señala que este proceso consiste en dos etapas: en primer lugar, el polímero se hincha y, a continuación, se produce la disolución propiamente dicha.

- 5 El comportamiento de disolución de los polímeros difiere de la disolución de materiales no poliméricos "que se disuelven de repente". La disolución de un polímero en un disolvente implica dos procesos de transporte, en concreto, la difusión del disolvente y el desenmarañamiento de la cadena. Cuando un polímero vítreo, amorfo, no reticulado se pone en contacto con un disolvente termodinámicamente compatible (los parámetros de solubilidad lo indicarán), el disolvente se difundirá en la matriz del polímero. Debido a la plastificación del polímero por el disolvente, se forma una
- 10 capa hinchada parecida a un gel junto con dos superficies de contacto separadas y esta etapa se describe como hinchamiento. Transcurrido un tiempo (un tiempo de inducción), el polímero entra en la segunda etapa y se disuelve total o parcialmente o solo se forma la dispersión de las macromoléculas sin llegar a disolverse.

- 15 Cuando se añade un polímero a un disolvente determinado, entre sus segmentos comienzan a actuar fuerzas de atracción y de dispersión, según su polaridad, características químicas y parámetro de solubilidad. Si las interacciones polímero-disolvente son superiores a las fuerzas de atracción polímero-polímero, el segmento de cadena empieza a absorber moléculas de disolvente, aumentando el volumen de la matriz polimérica (hinchamiento) y desprendiéndose de su forma en espiral.

- 20 En la disolución de polímeros, el hinchamiento es la primera etapa en la interacción entre las moléculas líquidas y la red polimérica, a la que suele seguir la disolución de las cadenas poliméricas. La inmersión de los polímeros reticulados en disolventes no provoca su disolución debido a sus cadenas de hidrocarburos unidas químicamente; no obstante, estos enlaces no impiden que los polímeros reticulados se hinchen. (Journal of Thermal Analysis and Calorimetry volume 130, páginas 85-93 (2017)). En Gugliuzza y Drioli (2007): "Swelling of a polymeric material is the penetration
- 25 of a solvent into the polymer network that causes an abrupt volume change", se ofrece una definición breve y precisa de la hinchamiento.

- En conclusión, disolver un polímero es un proceso que requiere el hinchamiento, pero ese hinchamiento no conduce necesariamente a una disolución completa. Un largo continuo de estados intermedios, que comienza con el
- 30 hinchamiento, puede detenerse ahí (un aumento significativo del volumen) o continuar hacia etapas de mayor volumen, solvatación parcial, solvatación total de las fracciones de menor peso molecular (PM) presentes o de las más polares, hasta la disolución completa.

- Para el fin de la presente invención, de las distintas fases de hinchamiento a los distintos grados de disolución, como ha expresado en el párrafo anterior, debe entenderse como el proceso sufrido por la capa exterior de la partícula polimérica, mientras que la parte principal (núcleo) de dicha partícula polimérica permanece sustancialmente inalterada por el proceso de hinchamiento.

- 40 Dado que la naturaleza química de la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) es diferente a la de la parte polimérica principal, las propiedades físicas y químicas del polímero resultante pueden manipularse en dos niveles o dominios diferentes para obtener nuevas características y propiedades a partir de composiciones que, en su totalidad, no difieren mucho de las composiciones del estado de la técnica.

- De acuerdo con la presente invención, la composición polimérica principal (la composición del núcleo) tiene que diferir
- 45 de la que constituye la capa exterior, al menos, en la capacidad de hincharse/disolverse en las condiciones en que lo hace la capa exterior polimérica. Naturalmente, la parte polimérica principal (el núcleo) también puede, a la larga, hincharse o disolverse utilizando los medios y condiciones adecuados, pero de acuerdo con la presente invención, esos medios y condiciones no están presentes de manera significativa en el momento en que tiene lugar el proceso de hinchamiento/disolución de la capa externa.

- 50 Las condiciones de hinchamiento/disolución de la capa exterior pueden ejercer cierta influencia sobre la parte polimérica principal insoluble que constituye el núcleo de la partícula. Por ejemplo, si fuera necesario un cambio radical del pH o altas temperaturas, la parte polimérica principal (el núcleo) podría, por ejemplo, expandirse moderadamente, neutralizarse pero sin afectar de forma significativa a su estructura química, estado físico y morfología. Es la capa exterior la que resulta drásticamente modificada en estas condiciones adecuadas. O bien se vuelve definitivamente hidrosoluble o se hincha hasta tal punto que el tamaño y la morfología resultantes difieren sustancialmente de los anteriores a la aplicación de estas condiciones. Por tanto, incluso si se produce algún cambio en el núcleo de la partícula debido a las condiciones de hinchamiento/disolución de la capa exterior, este cambio no es significativo y es insignificante, especialmente si se compara con el cambio en la capa exterior hinchable/soluble.

- 60 De acuerdo con una realización de la presente invención, en las condiciones de hinchamiento/disolución de la capa exterior, el cambio en el núcleo es al menos 10 veces menor que el cambio que se produce en la capa exterior hinchable/soluble.

- 65 Las consecuencias del proceso de acuerdo con la presente invención, como se describen en el presente documento son de gran alcance. Más allá de la forma de las partículas, la amplia gama de variaciones de composición para la

parte polimérica principal como núcleo y el grado de hinchamiento/disolución que el formulador puede decidir para una capa exterior hinchable/soluble concreta, hacen conjuntamente de esta tecnología una poderosa herramienta para modificar muchas propiedades, así como para lograr nuevas combinaciones de propiedades.

- 5 Los métodos para la preparación de las partes poliméricas insolubles en agua como el núcleo, así como la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) adecuadas para las composiciones de la presente invención no están específicamente limitados entre los procesos del estado de la técnica. El método preferido es el proceso de polimerización en emulsión. La práctica de la polimerización en emulsión es bien conocida y se analiza en detalle en la bibliografía, por ejemplo, en D. C. Blackley, *Emulsion Polymerization* (Wiley, 1975), y Lovell y El-Aasser (Wiley, 1997). La temperatura de polimerización suele ser de 50 °C a 95 °C y también puede implicar el uso de agentes dispersantes, iniciadores, aceleradores, emulsionantes, agentes de transferencia de cadena, etc. Como comprenderán fácilmente las personas habituales en la técnica, los agentes dispersantes y emulsionantes incluyen agentes aniónicos, catiónicos o no iónicos, los iniciadores de la polimerización pueden ser del tipo de radicales libres, tal como amonio, persulfatos de sodio o de potasio como ejemplos del tipo inorgánico o peróxidos orgánicos como el *terc*-butil-hidroxi-peróxido (*t*-BHP) y el peróxido de benzoílo o derivados azoicos tales como el ACVA (ácido 4,4'-azobis-4-cianopentanoico). Los iniciadores pueden utilizarse solos o con un acelerador, tal como el meta-bisulfato de potasio, tiosulfato sódico y sulfoxilatos (Rongalithe C®), sales de metales de transición (Fe⁺⁺, Cu⁺). Los ejemplos de emulsionantes adecuados incluyen, por ejemplo, sales de metales alcalinos y de amonio de alquil, aril, alquil-aril y aralquil sulfonatos, sulfatos, sulfatos de poliéter y derivados alcoxilados de ácidos grasos, ésteres, alcoholes, aminas, amidas y alquilfenoles. Pueden utilizarse agentes de transferencia de cadena, como mercaptanos, polimercaptanos y compuestos polihalogenados, para controlar el peso molecular.

Las composiciones poliméricas insolubles en agua adecuadas como parte polimérica principal (el núcleo) contienen, como unidades polimerizadas, del 0 al 4,5 % en peso sobre la composición total de monómeros de la parte polimérica principal, de uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que contengan un grupo funcional ácido seleccionado entre uno o varios de grupos carboxílicos, sulfónicos y fosfónicos. Por ejemplo, entre los monómeros de ácido carboxílico adecuados se incluyen, sin limitación, monómeros de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados (C3-C9), tales como monómeros de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos insaturados. Por ejemplo, los ácidos monocarboxílicos insaturados incluyen ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA), ácido beta-dimetilacrílico, ácido etilidínacético, ácido propilidínacético, ácido crotónico, ácido acriloxipropiónico, y sales alcalinas y metálicas de los mismos. Entre los monómeros de ácido dicarboxílico insaturado adecuados se incluyen, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido metilenomalónico, y sales alcalinas y metálicas de los mismos.

Otros monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados que contienen ácido sulfónico o grupos fosfónicos son, por ejemplo, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano-sulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacril-amido-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanesulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirensulfónico, ácido vinilsulfónico, metacrilato de 2-sulfoetilo, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y fosfoetilmecrilato.

La capa exterior hinchable/soluble comprende al menos el 5 % en peso de monómero funcional ácido seleccionado de la lista de monómeros mencionada anteriormente o de cualquier otro monómero funcional ácido. El resto de los monómeros para la parte polimérica principal (el núcleo) pueden ser cualquier tipo de monómeros. El resto de los monómeros para la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) pueden ser cualquier tipo de monómeros capaces de copolimerizarse con el monómero o monómeros funcionales ácidos que constituyen el 5 % o más de la capa exterior.

Algunos ejemplos de dichos monómeros que se van a utilizar en la parte polimérica principal y en la CEHS normalmente son uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados como se menciona a continuación:

El uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados pueden seleccionarse entre uno o más monómeros de éster de (me)acrilato de alquilo (C₁-C₂₀), tales como, sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de butilo secundario, acrilato de *terc*-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, ciclopropilo, metacrilato, metacrilato de butilo y metacrilato de isobutilo, metacrilato de hexilo y ciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de 2-etilhexilo (EHA), metacrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de dodecilo (también conocido como (met)acrilato de laurilo), (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de tetradecilo (también conocido como (met)acrilato de miristilo), (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo (también conocido como (met)acrilato de cetilo), (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de octadecilo (también conocido como (met)acrilato de estearilo), (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de isodecilo y combinaciones de los mismos. Normalmente, los ésteres de (me)acrilato de alquilo (C₁-C₂₀) son ésteres de (me)acrilato de alquilo (C₁-C₈) y preferentemente ésteres de acrilato de alquilo (C₁-C₈); más preferentemente, los ésteres de (me)acrilato de alquilo (C₁-C₂₀) se seleccionan entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo; lo más preferentemente, los ésteres de acrilato se seleccionan entre acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

El uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados utilizados para preparar los aglutinantes poliméricos insolubles en agua como la parte polimérica principal (el núcleo) y la capa exterior soluble/hinchable (CEHS) pueden comprender uno o más monómeros vinilaromáticos, tales como, por ejemplo, estireno, alfa-metil-estireno y estirenos sustituidos, tales como el vinil-tolueno, 2-bromostireno, 4-clorostireno, 2-metoxiestireno, 4-metoxiestireno, alfa-cianostireno, alilfenil éter y aliltolil éter.

También es posible que las composiciones poliméricas insolubles en agua comprendan como parte polimérica principal (el núcleo), como unidades polimerizadas, del 0,1 al 50 %, preferentemente del 0,1 al 25 % en peso sobre la cantidad total de monómeros del núcleo de otro u otros monómeros copolimerizables. Otros monómeros copolimerizables adecuados incluyen, por ejemplo, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, crotononitrilo, alfa-cloroacrilonitrilo, éter etilvinílico, éter isopropilvinílico, éter isobutilvinílico, éter butilvinílico, éter vinílico de dietilenglicol, éter decilvinílico, etileno, tioéter metilvinílico y tioéter propilvinílico, ésteres de alcohol vinílico, amidas de ácidos carboxílicos (C₃-C₆) etilénicamente insaturados sustituidos en el nitrógeno por uno o dos grupos alquilo (C₁-C₄) tales como, acrilamida, metacrilamida y (met)acrilamida de N-metilol.

De manera adicional, las composiciones poliméricas de la parte polimérica principal y la CEHS pueden comprender del 0,1 al 20 % en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados. Por ejemplo, uno o más monómeros (met)acrílicos que contengan uno o más grupos funcionales reactivos colgantes seleccionados entre grupos hidroxilo, tiol y amino.

Los monómeros (met)acrílicos hidroxifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, (met)acrilatos de hidroxialquilo (C₁-C₄), tales como metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo y acrilato de hidroxipropilo. Los monómeros (met)acrílicos aminofuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, metacrilamida de dimetilaminopropilo, acrilamida de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminopropilo y acrilato de dimetilaminopropilo. Los monómeros (met)acrílicos tiol-funcionales adecuados incluyen, por ejemplo, metacrilato de 2-mercaptopropilo.

La parte polimérica principal (el núcleo) puede tener cualquier composición conocida en la técnica. Básicamente, son posibles todo tipo de combinaciones de monómeros adecuadas para la polimerización por radicales libres o la polimerización por emulsión de radicales libres. Y no tiene por qué ser homogénea. En realidad, se permiten todos los grados de heterogeneidad, cualquier tipo de funcionalidad es posible, puede ser de una o varias etapas, de nucleocubierta, con prerreticulación o no, reticulable o no, dura o suave, monomodal o polimodal. El requisito de acuerdo con la presente invención es que sea el polímero que sea, no se disuelva, ni se hinche significativamente, en las condiciones en que lo hace la capa exterior hinchable/soluble (CEHS).

La capa exterior hinchable/soluble (CEHS) es una composición polimerizada sobre la superficie de las partículas poliméricas principales, capaz de volverse soluble en agua (o hinchable) en determinadas condiciones (pH, temperatura y/o adición de agentes hinchantes) y esas condiciones se aplican después de que la composición de la CEHS haya sido polimerizada. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, la composición polimérica de la CEHS no es soluble ni hinchable en agua a menos que se apliquen las condiciones mencionadas.

En muchos casos, aunque es fácil de entender para cualquier entendido en la materia, no es fácil ver la transición del estado insoluble al solubilizado de la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) y tampoco del estado no hinchado al hinchado de la CEHS. Para el alcance de la presente solicitud, una composición de CEHS adecuada para la presente invención, será aquella composición polimérica que, una vez polimerizada en agua como polímero único sin la parte central de la presente invención, a los niveles habituales de sólidos, con la ayuda de tensioactivos, semillas u otros adyuvantes, produce una dispersión polimérica lechosa que, en las condiciones mencionadas, se hincha drásticamente (el polímero experimenta un cambio brusco de volumen) o incluso se disuelve en el medio acuoso, volviéndose normalmente más transparente y produciendo un notable aumento de la viscosidad.

La morfología de la partícula resultante tras la disolución de la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) se asemeja a la de las conocidas partículas poliméricas estabilizadas coloidalmente. Sin embargo, los polímeros en forma de estrella producidos de acuerdo con la presente invención son muy diferentes.

Contrariamente a la forma habitual de producir polímeros de dispersión coloidalmente estabilizados en agua, de acuerdo con la presente invención, el coloide (la CEHS hinchada/solubilizada tras aplicar determinadas condiciones) se crea una vez finalizado el proceso de polimerización, mientras que, en el proceso de la técnica anterior para producir polímeros de dispersión estabilizados coloidalmente, el coloide, alcohol polivinílico (PVOH), hidroxietilcelulosa (HEC), polivinilpirrolidona (PVP), carboximetilcelulosa (CMC), almidón debe estar presente al inicio y/o durante el proceso de polimerización.

De forma similar, cuando comparamos el proceso para producir los novedosos polímeros en forma de estrella de acuerdo con la presente invención con la también conocida polimerización asistida por ASR, la ASR (*alkali-soluble-resin*, resina soluble en álcali) debe producirse antes de la polimerización principal y estar presente al inicio de dicho proceso de polimerización principal.

Común a estos procesos mencionados, tal como se conoce bien en la técnica, el coloide tiene que estar presente preferentemente al principio para aumentar al máximo las posibilidades (la probabilidad estadística) de una interacción de unión (injerto) entre el coloide y el polímero en crecimiento, para que el primero pueda actuar como agente estabilizador del segundo. Esto es lo contrario en el proceso de la presente invención.

Debido al hecho de que el proceso de injerto en los procesos convencionales coloidales y clásicos asistidos por ASR es un efecto probabilístico que depende del tipo de coloide o ASR (resina soluble en álcali) con respecto al polímero que pretenden estabilizar, así como de la temperatura, pH, cantidad de catalizador, agente de transferencia de cadena, etc., incluso en las condiciones más favorables, el resultado esperado es que un cierto porcentaje del coloide se una a la partícula polimérica creada posteriormente, permaneciendo el resto disuelto en la fase acuosa. En el proceso para producir los polímeros en forma de estrella de la presente invención, el "coloide" (el CEHS hinchado/solubilizado tras aplicar determinadas condiciones) permanece unido covalentemente a la partícula polimérica creada previamente.

Otros factores que son de importancia primordial para el proceso clásico de injerto descrito anteriormente (como los procesos convencionales de polimerización con coloides o asistidos por ASR), como parámetros de solubilidad, viscosidad, polaridad, proporción de coloide/polímero o aquellos parámetros relativos a la propia reacción principal de polimerización, tales como el tipo/la cantidad de catalizador, la temperatura de la reacción, la viscosidad durante el proceso, son un problema mucho menor para el proceso de acuerdo con la presente invención, ya que el "coloide" (la capa exterior hinchada/solubilizada tras aplicar determinadas condiciones) solo aparece después de que haya tenido lugar todo el proceso polimérico y se hayan aplicado las condiciones de hinchamiento.

La composición de capa exterior hinchable/soluble (CEHS) de la presente invención, como las principales partes poliméricas, puede contener todo tipo de monómeros funcionales y puede contener elementos reticulables o estar previamente reticulado sin apartarse del alcance de la presente invención. Asimismo, como la composición polimérica principal, puede ser de una o varias etapas. Y esas etapas también pueden diferir en cuanto a la composición. El único requisito de acuerdo con la presente invención es que, sea cual sea la composición de la CEHS, dadas las condiciones adecuadas, sufrirá hinchamiento/disolución mientras que la partícula polimérica principal como el núcleo no.

La condición que debe aplicarse para que la capa exterior hinchable/soluble se hinche o se disuelva es un cambio en el pH. Este mecanismo funciona tanto en un medio aniónico como en uno catiónico. Dado que la mayoría de los usos de los polímeros dispersos en agua se producen en entornos aniónicos/no iónicos, las realizaciones de la presente invención están dirigidas a entornos aniónicos/no iónicos.

En esta realización preferida, una mezcla de monómeros se polimeriza en un sistema de partículas diferenciadas dispersas en agua. Al final de esa alimentación de monómeros, se polimeriza una nueva (segunda) mezcla de monómeros (para formar la capa exterior hinchable/soluble) en la que esa nueva mezcla de monómeros contiene un monómero ácido copolimerizable en cantidad suficiente frente al total de ese segundo contenido de alimentación de monómeros, que haría que la capa de polímero resultante de la polimerización de esa segunda alimentación fuera soluble en agua/hinchable, si se añade una cantidad suficiente de base. El proceso de polimerización se lleva a cabo dentro de un intervalo de pH en el que el polímero de la mezcla de monómeros secundarios no es significativamente hinchable/soluble. Una vez finalizado el proceso de polimerización, se añade un agente de hinchamiento seleccionado entre una base (tal como amoníaco, aminas, sosa cáustica y similares) en cantidad suficiente para elevar el pH y conseguir que la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) alcance el grado deseado de hinchamiento o disolución.

Por tanto, de acuerdo con la presente invención, basta con que, siempre que se cumplan las condiciones (cantidad de base, temperatura, disolventes, agitación) para alcanzar el nivel deseado de hinchamiento/disolución de la capa exterior, las partes poliméricas principales como el núcleo no se hinchan ni se disuelven de forma significativa. Incluso si se produce un ligero hinchamiento o disolución del núcleo, es insignificante en comparación con la capa exterior hinchable/soluble.

Con esta realización de la presente invención, en muchas posibles aplicaciones, será especialmente ventajoso elegir como composición polimérica principal para el núcleo una combinación de monómeros de polímero relativamente blando y de baja Tg que dé lugar a un polímero filmógeno a temperatura ambiente, junto con una capa exterior hinchable/soluble (CEHS), dura y de alta Tg que ha sufrido un hinchamiento. En este caso particular, los polímeros blandos filmógenos a temperatura ambiente pueden mostrar propiedades físicas típicas de los más duros no filmógenos a temperatura ambiente.

Sin querer quedar ligados a teoría alguna, se podría pensar que bajo la evaporación del agua, la parte de polímero principal de baja Tg tenderá a formar película por coalescencia, como ocurre con los polímeros de emulsión suave, mientras que la capa exterior dura hinchable/soluble (CEHS) no impedirá ni dificultará mucho ese proceso de formación de la película, si previamente se ha hinchado/disuelto, como ocurre con las resinas duras hinchadas/disueltas que tenderán a formar una película por sí mismas al evaporarse el disolvente. En estas condiciones, las cadenas poliméricas desenmarañadas quedarán libres para formar una película. Y debido a la diferente naturaleza de la CEHS, las cadenas de polímeros de dos segmentos muy diferentes formarán la película: la parte más larga de esa cadena será blanda y potencialmente hidrófoba, con una terminación polar, dura y más hidrófila.

Los siguientes ejemplos ilustrarán algunos de los principales aspectos de la invención, pero de ningún modo constituyen la totalidad de su alcance, ni implican restricción alguna a la misma.

Ejemplo comparativo A-0

Se dota un matraz de fondo redondo de 2 litros de un agitador de paletas, termómetro, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo. A 190 g de agua desionizada, se añaden 10 g de una solución al 20 % de la sal amónica de un tensioactivo éster fosfato (Rhodafac RS710®) y esta solución se calienta hasta 84 °C en el matraz. Se añaden 40 gramos de una solución catalizadora tamponada que contiene el 5 % de persulfato sódico y el 5 % de carbonato sódico. Inmediatamente después, se añaden 30 gramos de una emulsión monomérica que comprende 245 g de agua desionizada, 5,0 gramos de una solución al 15 % de SLS (laurilsulfato sódico), 10 gramos de ácido metacrílico (MAA), 200 g de metacrilato de metilo (MMA) y 300 g de acrilato de butilo (BA). Una vez añadidos los 30 g, la temperatura sube a 82-84 °C y la emulsión de monómero restante se dosifica a razón de 5 gramos/minutos. La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 80-82 °C. 15-20 min antes de terminar la emulsión de monómero, se deja que la temperatura en el interior del reactor aumente constantemente hasta 88 °C. Al finalizar la adición de la emulsión de monómero, el reactor se mantiene a esa temperatura durante unos 20 minutos más y, a continuación, se enfría hasta 70-75 °C. Entonces, se realiza una adición paralela de 10 g de una solución de t-BHP con una concentración del 5 % y 10 g de una solución de Bruggolite® SFF6 con una concentración similar, a una velocidad de dosificación simultánea de 0,5 g/min. Al finalizar la reacción de oxidorreducción, el reactor se mantiene a la misma temperatura durante 15 min más, seguida de una etapa de neutralización consistente en la adición de 26,5 g de una solución de hidróxido de sodio al 6,7 % de concentración a una velocidad aproximada de 1 g/min. Tras enfriarse, y con la adición de unas gotas de biocida y un antiespumante, se descarga el contenido del reactor y se filtra para eliminar el coágulo formado. El producto final de látex tenía un contenido en sólidos del 48,4 %, un pH de 8,3, una viscosidad Brookfield de 400 mPa.s y un tamaño de partícula (TP) de 110 nm.

Ejemplo A-1

El mismo procedimiento que en A-0, pero en el que se preparan dos emulsiones de monómeros, una primera emulsión de monómero idéntica a la de A-0, que representa el 90 % del total de la emulsión de monómero, y una segunda emulsión de monómero (la emulsión de monómero de CEHS) que comprende 1 g de SLS, 40 g de MMA, 4 g de BA y 6 g de MAA, formando el 10 % restante de la emulsión total de monómeros, en donde el monómero carboxílico es el 12 % de los monómeros de la CEHS. La cantidad de la misma solución de NaOH utilizada fue de 50 g. El pH fue de 8,1 y el TP de 137 nm.

Ejemplo A-2

El mismo procedimiento que en A-0, pero preparando una emulsión de dos monómeros, una primera emulsión de monómeros idéntica a la de A-0, que representa el 80 % del total de la emulsión de monómeros, y una segunda emulsión de monómeros (la emulsión de monómeros de CEHS) que comprende 2g de SLS, 80 g de MMA, 8 g de BA y 12 g de MAA, formando el 20 % restante de la emulsión total de monómeros en la que el monómero carboxílico es el 12 % en peso de los monómeros de la CEHS. La cantidad de la misma solución de NaOH utilizada fue de 68,5 g. El pH fue de 8,1 y el TP de 150 nm.

Ejemplo A-3

Igual que A-1 solo que el monómero funcional carboxílico en la segunda emulsión de monómero que es del 12 % en peso, basado en los monómeros de la CEHS, es AA en lugar de MAA. La cantidad de la misma solución de NaOH utilizada fue de 65 g. El pH fue de 7,9 y el TP de 189 nm.

Ejemplo A-4

Igual que A-2 solo que se añadió a la segunda emulsión de monómero el 1,5 % en peso de n-dodecil-mercaptopano (nDDM) basado en la cantidad total de monómeros de la CEHS. La cantidad de la misma solución de NaOH utilizada fue de 59 g. El pH fue de 7,9 y el TP de 150 nm.

Ejemplo A-5

Igual que A-4 solo que el agente de transferencia de cadena utilizado es MPA (ácido 3-mercapto-propiónico) en lugar de nDDM. La cantidad de la misma solución de NaOH utilizada fue de 80 g. El pH fue de 8,0 y el TP de 199 nm.

Es obvio que el aumento de los valores de TP en comparación con el comparativo A-0 se debe a la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) hinchada con sustancias cáusticas.

Se sobreestabilizaron muestras similares a estas con un exceso de SLS (laurilsulfato sódico) para evitar la coagulación con los cambios de pH. Como puede verse en el gráfico de la Figura 1 presentado como dibujo, el tamaño de partícula (TP) medido para las dispersiones poliméricas inventivas depende del pH.

Y el impacto en las propiedades físicas del polímero es notable, como se muestra en la Tabla 1:

Muestra	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Tamaño de partícula (nm)	110 (27)	137 (46)	150 (53)	189 (74)	150 (57)	199 (66)
Tg (°C) (TG54)	3	3	3	4	3	3,5
TMFP (°C)	~0	~0	~0	~0	~0	~0
Tracción-alargamiento	suave, elástico y ligeramente pegajoso	flexible, elástico y no pegajoso	flexible, elástico y no pegajoso	flexible, elástico y no pegajoso	flexible, elástico y no pegajoso	flexible, elástico y no pegajoso
% de alarg. a tensión máxima	~768	demasiado duro para una medición adecuada				
Módulo E (MPa)	0,885					
Tensión máxima (MPa)	2,1					

5 Tabla 1: comparación de las propiedades físicas de los polímeros de los Ejemplos A

Sorprendentemente, y a pesar de la dureza de la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) con valores Tg calculados de 80 °C o superiores, los valores de Tg medidos de los polímeros de acuerdo con la presente invención son muy similares a los del ejemplo comparativo convencional A-0.

También es muy interesante observar que la TMFP se mantiene prácticamente sin cambios, a pesar de que los polímeros en consecuencia con la enseñanza parecen y se notan mucho más "duros" que el control. Mientras que el control es una película relativamente blanda y pegajosa y muy elástica de bajo módulo E, los ejemplos de acuerdo con la presente invención son más duros, no pegajosos, resistentes y flexibles, pero no tan elásticos.

15 Ejemplo comparativo B-0

Se dota un matraz de fondo redondo de 2 litros de un agitador de paletas, termómetro, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo. A 241 g de agua desionizada se añaden 9 g de una solución al 15 % de la sal sódica de un tensioactivo de sulfato etoxilado de alquilo (Emulsogen EPA073®) y esta solución se calienta a 77-78 °C en el matraz. Se añaden 5 gramos de una solución catalizadora que contiene el 5 % de persulfato sódico. Inmediatamente después, se añaden 29 gramos de una emulsión monomérica que comprende 169g de agua desionizada, 34 g del mismo tensioactivo, 5 gramos de ácido acrílico (AA), 100 g de metacrilato de metilo (MMA), 100 g de acrilato de etilo (EA) y 300 g de acrilato de butilo (BA). Tras la adición de los 29 g, la temperatura aumenta hasta 82-84 °C y la emulsión de monómero restante se dosifica a una velocidad de 6 g/minuto, mientras que 40 g de una solución catalizadora tamponada que contiene el 3,75 % de persulfato sódico y el 3,125 % de carbonato sódico se dosifican a una velocidad de 0,3 g/minuto. La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 82-83 °C. 15-20 min antes de terminar la emulsión de monómero, se deja que la temperatura en el interior del reactor aumente constantemente hasta 88 °C. Al finalizar la adición de la emulsión de monómero, el reactor se mantiene a esa temperatura durante unos 20 minutos más y, a continuación, se enfría hasta 70-75 °C. Entonces, se inyectan aproximadamente 10 ppm de complejo de FeSCU con EDTA, seguida de la adición paralela de 9 g de una solución de t-BHP al 7 % y 9 g de una solución de Bruggolite® SFF6 de concentración similar, a una velocidad de dosificación simultánea de 0,5 g/min. Al finalizar la reacción de oxidorreducción, el reactor se mantiene a la misma temperatura durante 15 min más, seguida de una etapa de neutralización consistente en la adición de 17,6g de una solución de hidróxido de sodio al 7,7 % de concentración a una velocidad aproximada de 1 g/min. Tras enfriarse, y con la adición de unas gotas de biocida y un antiespumante, se descarga el contenido del reactor y se filtra para eliminar el coágulo formado. El producto final de látex tenía un contenido en sólidos del 47,7 %, un pH de 8,6, una viscosidad Brookfield de 40 mPa.s y un tamaño de partícula de 149 nm.

Preparación de la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) para los ejemplos B-1, B-2, B-3 y B-4: se prepara una emulsión de monómero del 66,66 % de concentración de monómero en agua con la siguiente composición en % en peso basada en el monómero de CEHS total:

SLS, MAA/MMA (1,43, 10/90)

Los Ejemplos B-1, B-2, B-3 y B-4 se sintetizan del mismo modo que el ejemplo comparativo B-0, simplemente sustituyendo el último 8 %, 12 %, 16 % y 20 % respectivamente de la emulsión de monómero principal en B-0 por la composición DE CEHS como se ha reflejado anteriormente. Los ejemplos de la serie B se explican detalladamente:

los Ejemplos B-1, B-2, B-3 y B-4 se sintetizan del mismo modo que el ejemplo comparativo B-0, solo que, como se

hizo en la serie A, se preparan emulsiones de dos monómeros:

B1

- 5 La primera emulsión de monómero idéntica a la de B-0 representa el 92 % en peso de la emulsión de monómero total de B-1 y una segunda emulsión de monómero (la emulsión de monómero de CEHS) con la composición indicada anteriormente constituye el 8 % en peso restante de la emulsión de monómero total.

B-2

- 10 La primera emulsión de monómero idéntica a la de B-0 representa el 88 % en peso de la emulsión de monómero total de B-2 y una segunda emulsión de monómero (la emulsión de monómero de CEHS) con la composición indicada anteriormente constituye el 12 % en peso restante de la emulsión de monómero total.

B-3

- 15 La primera emulsión de monómero idéntica a la de B-0 representa el 84 % en peso de la emulsión de monómero total de B-3 y una segunda emulsión de monómero (la emulsión de monómero de CEHS) con la composición indicada anteriormente constituye el 16 % en peso restante de la emulsión de monómero total.

B-4

- 20 La primera emulsión de monómero idéntica a la de B-0 representa el 80 % en peso de la emulsión de monómero total de B-4 y una segunda emulsión de monómero (la emulsión de monómero de CEHS) con la composición indicada anteriormente constituye el 20 % en peso restante de la emulsión de monómero total.

Aparte de una pequeña cantidad creciente de agente de transferencia de cadena (ATC) añadido para controlar el peso molecular de la CEHS, no se inducen otros cambios. Las temperaturas, las velocidades de alimentación, las cantidades de catalizador, y todos los demás parámetros se mantienen iguales.

La solución cáustica al 7,7 % se utiliza según sea necesario para equilibrar el pH final de los ejemplos en torno a 8,0-8,5.

La siguiente Tabla 2 resume las principales características de los polímeros así obtenidos:

PRUEBA N.º	B-0	B-1	B-2	B-3	B-4
Proporción de monómero del polímero frente a la CEHS	Comparativa 100/0	92/8	88/12	84/16	80/20
Contenido de sólidos (%)	47,7	48,0	48,0	48,0	47,7
pH	8,6	8,3	8,0	7,9	8,0
% de ATC en la CEHS	0	0	0,5	1,5	4,5
Viscosidad (mPa.s [cps])	40	560	3100	2400	480
Cantidad de NaOH al 7,7 % (g)	17,6	29,5	36,8	46,2	68,5
Tamaño de partícula (nm)	149 (39)	160 (41)	176 (49)	192 (53)	196 (60)
Tg (°C) (TG54)	-19,7	-16,5	-17,0	-19,6	-16,8
TMFP (°C)	~0	~0	~0	~0	~0
Tracción-alargamiento	Muy suave, elástico, pegajoso	Mod. suave, elástico, sin pegajosidad	duro, elástico, sin pegajosidad	duro, elástico, sin pegajosidad	duro, resiliente, sin pegajosidad
% de alarg. a tensión máxima	2893	1589	1490	740	
Módulo E (MPa)	0,225	0,95	5,19	11,65	
Tensión máxima (MPa)	0,9	1,7	2,3	2,6	

Tabla 2: comparación de las características del polímero resultante para los Ejemplos B

De nuevo, como en la serie anterior, el TP aumenta a medida que aumenta la cantidad de CEHS hinchada.

5 Y de nuevo, es sorprendente ver que, a pesar de la dureza de la capa exterior soluble hinchable (CEHS) (Tg calculada sobre 110 °C) las Tg medidas de los polímeros de acuerdo con la presente invención no difieren de forma significativa del ejemplo comparativo convencional B0. Sin embargo, las propiedades elásticas de estos ensayos son muy diferentes, con un notable aumento del módulo E a medida que aumenta la proporción de la CEHS, sigue mostrando una elasticidad muy buena y una reducción drástica de la pegajosidad.

10 El tamaño de las partículas se mide con el instrumento Malvern Zetasizer Nano-S. La muestra que se va a analizar se diluye en una solución acuosa de NaCl 10 mM (con agua desmineralizada). Se añaden 1-2 gotas de muestra a 50 ml de solución de NaCl 10 mM. Esta mezcla se coloca en la cubeta de medición del TP abriendo la tapa de la cubeta. La cubeta se coloca en el soporte de cubetas y se coloca la tapa térmica en la cubeta. Se cierra la tapa del área de la célula y se inicia la medición. Para cada muestra, se realizan 3 mediciones y se obtiene un resultado medio.

15 Las TMFP (temperaturas mínimas de formación de película) se miden con el instrumento RHOPPOINT, TMFP = 90. Tras alcanzar la temperatura adecuada, el dispositivo emite un aviso y se pulsa el botón de listo en la pantalla táctil. El polímero que se va a medir debe dibujarse como una película en forma de U de frío a caliente con un aplicador de 75 micrómetros. El punto en el que se forma la película de polímero muestra la temperatura mínima de formación de la película.

20 La morfología polimérica en forma de estrella de acuerdo con la presente invención es una nueva forma, una nueva técnica que permite al formulador de polímeros conseguir un equilibrio de rendimiento diferente y más avanzado, sobre todo cuando se trata de modificar las propiedades viscoelásticas de una composición polimérica sin sacrificar la formación de película a temperatura ambiente ni las propiedades superficiales.

La Fig. 2 muestra esquemáticamente el concepto de la presente invención.

30 A continuación se explican diversas realizaciones de acuerdo con la presente invención:

En una primera realización, el polímero novedoso en forma de estrella es una dispersión polimérica de partículas diferenciadas dispersas en agua, formada mediante un proceso de polimerización por emulsión de radicales multietapa, en donde las partículas diferenciadas comprenden un núcleo como parte polimérica principal producida en una primera etapa, y una capa exterior hinchable/soluble como segunda parte polimérica producida en una segunda etapa en donde, al final del proceso de polimerización, la parte principal polimérica y la segunda parte polimérica difieren entre sí en el comportamiento de hinchamiento/solubilidad en condiciones adecuadas de pH y/o temperatura, de modo que esta diferencia puede utilizarse para provocar el hinchamiento o la disolución de la segunda parte polimérica sin que se desprenda del núcleo, mientras que el núcleo permanece sustancialmente inalterado.

40 La dispersión polimérica de partículas diferenciadas dispersas en agua se produce mediante un proceso multietapa de polimerización por emulsión de radicales que comprende las etapas de:

45 polimerizar, en una primera etapa, un núcleo de las partículas diferenciadas, como parte polimérica principal que comprende del 0 al 4,5 % en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen un grupo funcional ácido, basándose en la composición total de monómeros de la parte polimérica principal, y polimerizar, en una segunda etapa, una capa exterior hinchable/soluble como segunda parte polimérica que comprenda al menos el 5 % en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen un grupo funcional ácido, basándose en la composición total de monómeros de la capa exterior hinchable/soluble, en donde la capa polimérica exterior hinchable/soluble se polimeriza sobre la superficie de la parte polimérica principal, mediante lo que dicha capa exterior experimenta hinchamiento o disolución cuando se somete a un cambio de pH, mientras que la partícula principal permanece sustancialmente inalterada.

55 De acuerdo con una realización preferida, la capa exterior hinchable/soluble de las partículas en la dispersión polimérica comprende un polímero que tiene una composición polimérica sensible al pH, en el sentido de que un aumento del pH por encima de 6 hace que la capa exterior hinchable/soluble se hinche o acabe disolviéndose.

60 De acuerdo con la presente invención, la cantidad de capa exterior hinchable/soluble representa entre el 3 % y el 50 % en peso del polímero total. En otra realización, la cantidad de capa exterior hinchable/soluble representa entre el 5 % y el 30 % en peso del polímero total. En otra, la cantidad de capa exterior hinchable/soluble representa entre el 7,5 % y el 25 % en peso del polímero total.

65 En otra realización de la presente invención la capa exterior hinchable/soluble de las partículas de la dispersión polimérica es un polímero que comprende del 5 % al 30 % en peso de uno o más monómeros monoácidos o poliácidos, sus anhídridos y sus sales, basándose en la composición total de monómeros de la capa exterior hinchable/soluble. Se prefiere que el monómero monoácido o poliácido sea monómero mono- o di-carboxílico, sus anhídridos y sus sales.

También se prefiere que la cantidad de uno o más monómeros mono- o di-carboxílicos, sus anhídridos y sus sales, sea del 5 % al 30 % en peso basándose en la composición total de monómeros de la capa exterior hinchable/soluble.

Se prefiere sobre todo que el monómero mono- o di- carboxílico de la capa exterior hinchable/soluble se seleccione entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico o ácido crotonico. En otra realización, el uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen un grupo funcional ácido en la segunda etapa es del 7,5 % al 25 % en peso basándose en la composición total de monómeros de la capa exterior hinchable/soluble polimerizada en la segunda etapa. En otra realización, el uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen un grupo funcional ácido es de al menos el 10 % en peso basándose en la composición total de monómeros de la capa exterior hinchable/soluble polimerizada en la segunda etapa.

En otra realización, el o los monómeros sin grupo funcional ácido que completan la composición de la capa exterior hinchable/soluble se seleccionan de una lista de monómeros capaces de copolimerizarse con el o los monómeros funcionales ácidos. El uno o más monómeros sin grupo funcional ácido que completan la composición de la capa exterior hinchable/soluble pueden seleccionarse entre, Ésteres alcohólicos de C₁ a C₁₆ (tales como metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, 2-etilhexílicos, octílicos) de los ácidos acrílico y metacrílico; monómeros aromáticos preferentemente estireno y alfa-metil-estireno; ésteres vinílicos, preferentemente acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilo, veova-9 y 10; monómeros olefínicos preferentemente etileno, propileno y butadieno, y combinaciones de los mismos.

En otra realización, hasta el 30 % de los monómeros sin grupo funcional ácido son uno o más monómeros de funcionalidad específica capaces de conferir o mejorar una propiedad específica a la capa exterior hinchable/soluble, seleccionados entre monómeros que contienen nitrógeno para aumentar la polaridad y la adherencia sobre algunos sustratos, preferentemente acrilonitrilo, acrilamida o ureidoalquilmetacrilatos; epoxi, monómeros funcionales hidroxilo y carbonilo para mejorar la adhesión sobre otros sustratos y proporcionar un cierto grado de reticulación, preferentemente hidroxietilmetacrilato (HEMA), metacrilato de glicidilo (GlyMa), metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM); monómeros poliinsaturados para producir una reticulación intensa, preferentemente metacrilato de alilo (ALMA), metacrilato de butil-diglicol (BDGMA), divinilbenceno (DVB); monómeros de dicarbonilo, preferentemente DiAAM; monómeros funcionales silano y funcionales fosfato.

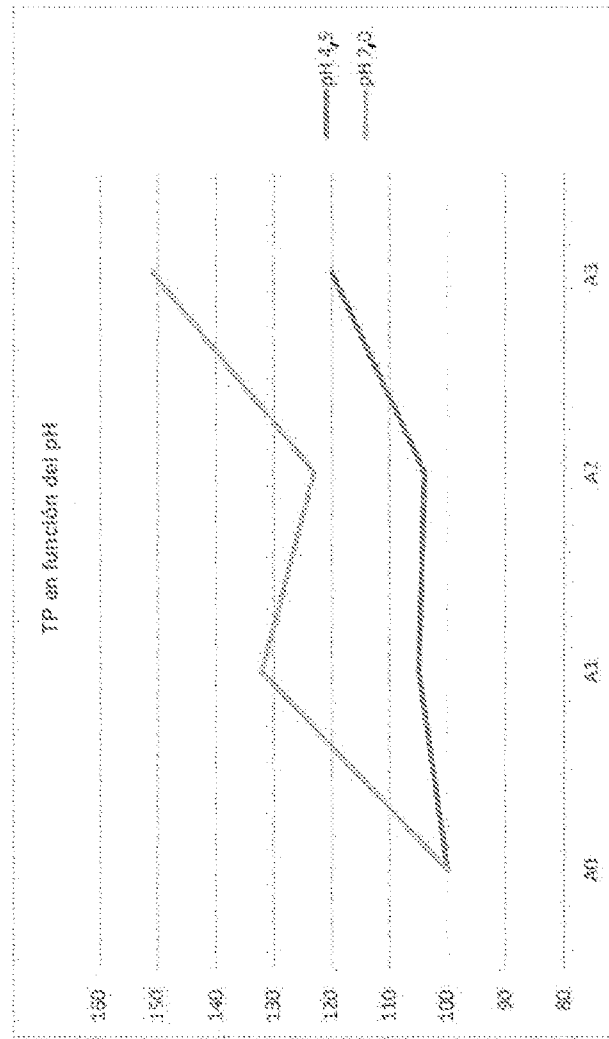
La dispersión polimérica resultante puede utilizarse para adhesivos, revestimientos o aplicaciones textiles.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso multietapa de polimerización por emulsión de radicales para producir una dispersión polimérica de partículas diferenciadas dispersas en agua, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
 - 5 polimerizar, en una primera etapa, un núcleo de las partículas diferenciadas, como parte polimérica principal que comprende del 0 al 4,5 % en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen un grupo funcional ácido, basándose en la composición total de monómeros de la parte polimérica principal,
 - 10 polimerizar, en una segunda etapa, una capa exterior hinchable/soluble como la segunda parte polimérica que comprende al menos el 5 % en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen un grupo funcional ácido, basándose en la composición total de monómeros de la capa exterior hinchable/soluble, en donde la capa polimérica exterior hinchable/soluble se polimeriza sobre la superficie de la parte polimérica principal, en donde la cantidad de capa exterior hinchable/soluble representa entre el 3 % y el 50 % en peso de la composición polimérica total,
 - 15 y añadir un agente de hinchamiento seleccionado entre una base en cantidad suficiente para elevar el pH y llevar la capa exterior hinchable/soluble (CEHS) al grado deseado de hinchamiento o disolución, mediante lo que dicha capa exterior experimenta un hinchamiento o una disolución al someterse a un cambio de pH, mientras que la partícula principal permanece sustancialmente inalterada.
- 20 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa exterior hinchable/soluble tiene una composición polimérica sensible al pH, en el sentido de que un aumento del pH por encima de 6 hace que la capa exterior hinchable/soluble se hinche o, a la larga, se disuelva.
- 25 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la cantidad de capa exterior hinchable/soluble representa entre el 5 % y el 30 % en peso de la composición polimérica total.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la cantidad de capa exterior hinchable/soluble representa entre el 7,5 % y el 25 % en peso de la composición polimérica total.
- 30 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la capa exterior hinchable/soluble es un polímero que contiene del 5 % al 30 % en peso de uno o más monómeros mono- o di-carboxílicos, sus anhídridos y sus sales, basándose en la composición total de monómeros de la capa exterior hinchable/soluble.
- 35 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el monómero funcional carboxílico se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico o ácido crotonico.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los monómeros sin grupo funcional ácido que completan la composición de la capa exterior hinchable/soluble hasta el 100 % en peso se seleccionan entre cualquier combinación de monómeros capaz de copolimerizarse con el monómero o monómeros funcionales carboxílicos.
- 40 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el monómero o monómeros sin grupo funcional ácido que completan la composición de la capa exterior hinchable/soluble se seleccionan entre los monómeros C₁ a C₁₆, tales como ésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, 2-etilhexílicos, octílicos, alcohólicos de los ácidos acrílico y metacrílico; monómeros aromáticos estireno y alfa-metilestireno; ésteres vinílicos acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilo, veova-9 y 10; monómeros olefinicos etileno, propileno, butadieno y combinaciones de los mismos.
- 45 9. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en donde hasta el 30 % del monómero o monómeros sin grupo funcional ácido son monómeros de funcionalidad específica capaces de conferir o mejorar una propiedad específica a la capa exterior hinchable/soluble, y se seleccionan entre monómeros que contienen nitrógeno, epoxi, monómeros funcionales hidroxí y carbonilo, monómeros poliinsaturados, monómeros de dicarbonilo, monómeros funcionales silano y funcionales fosfato.
- 50 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde, en la segunda etapa, el uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen un grupo funcional ácido es del 7,5 % al 25 % en peso basándose en la composición total de monómeros de la capa exterior hinchable/soluble polimerizada en la segunda etapa.
- 55 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde, en la segunda etapa, el uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen un grupo funcional ácido es de al menos el 10 % en peso basándose en la composición total de monómeros de la capa exterior hinchable/soluble polimerizada en la segunda etapa.
- 60 12. Una dispersión polimérica de partículas diferenciadas dispersas en agua obtenida mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 65

13. Uso de la dispersión polimérica de la reivindicación 12 para adhesivos, revestimientos o aplicaciones textiles.

Fig. 1



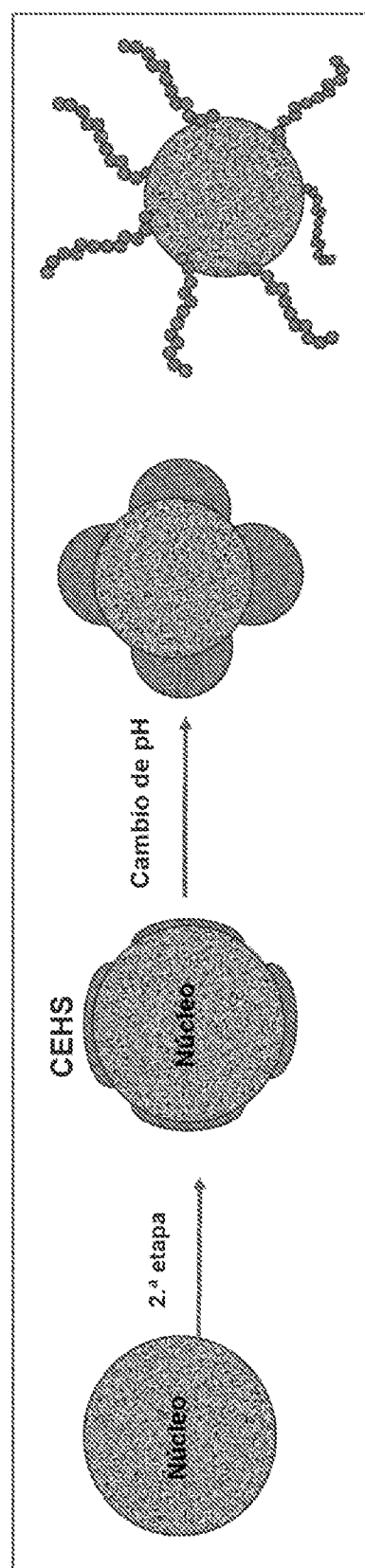


Fig. 2