

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 861**

51 Int. Cl.:

C08F 212/08 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C09D 133/02 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01)
C09D 133/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2017** **PCT/EP2017/060487**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2017** **WO17191167**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2017** **E 17721631 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020** **EP 3452523**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un látex polimérico acuoso**

30 Prioridad:

04.05.2016 EP 16168352

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2021

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

ROST, TANJA;
BALK, ROELOF;
WILLERICH, IMMANUEL;
ENCK, SEBASTIAN;
LESWIN, JOOST;
GASCHLER, WOLFGANG y
SCHEUBLE, MARTIN ROBERT

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 820 861 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un látex polimérico acuoso

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un látex polimérico acuoso mediante la polimerización de una composición de monómeros M por una polimerización de emulsión radical, en la que la

a) Del 80 al 99,95% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M, de los monómeros M1 insaturados etilénicamente, que se seleccionan de mezclas que consisten en

- al menos un monómero M1a, seleccionado de ésteres de alquilo-C₁-C₂₀ del ácido acrílico y de ésteres de alquilo-C₅-C₂₀ del ácido metacrílico; y
- al menos un monómero M1b, seleccionado de monómeros vinilaromáticos, y ésteres de alquilo-C₁-C₄ del ácido metacrílico y sus mezclas;

b) Del 0,05 al 5% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M, de uno o más monómeros M2 insaturados monoetilenicamente, que se seleccionan de ácidos monocarboxílicos insaturados monoetilenicamente que tienen de 3 a 6 átomos de carbono y de ácidos dicarboxílicos insaturados monoetilenicamente que tienen de 4 a 6 átomos de carbono;

c) Del 0 al 20% en peso de los monómeros M3 no iónicos, que son diferentes de los monómeros M1.

La presente invención también se refiere al látex polimérico acuoso, que se puede obtener por dicho procedimiento y al uso de dicho látex polimérico acuoso como aglutinante o co-aglutinante en una composición de revestimiento a base de agua, que contiene un pigmento de dióxido de titanio.

El dióxido de titanio (TiO₂) se utiliza con frecuencia como pigmento en composiciones de revestimientos a base de agua, como las pinturas de látex. Además de la blancura, el TiO₂ proporciona opacidad o poder de ocultación, respectivamente, al revestimiento, lo que significa que el revestimiento es opaco y cubre de forma oculta una superficie inferior o la superficie del sustrato a la que se aplica el revestimiento. La capacidad de opacidad o el poder de ocultación de dicho revestimiento o pintura es una medida de la capacidad del revestimiento para ocultar una superficie a la que se aplica el mismo.

Se comprobó que la capacidad opacificante es una función del espacio entre las partículas de pigmento opacificante en el revestimiento aplicado seco (véase los documentos EP 1398333 y EP 2426155). La capacidad de opacidad de un revestimiento se maximiza cuando se maximiza la capacidad de dispersión de la luz del pigmento opacificante, es decir, el TiO₂. La máxima eficacia de dispersión de la luz se produce cuando las partículas de pigmento de TiO₂ tienen un determinado diámetro y espaciado, de modo que la capacidad de dispersión de la luz de cada partícula no interfiera con la capacidad de dispersión de la luz de sus partículas vecinas. Esta condición puede ocurrir en revestimientos que contienen niveles suficientemente bajos de TiO₂, de modo que las partículas individuales de TiO₂ están aisladas unas de otras. Sin embargo, los revestimientos que contienen niveles tan bajos de TiO₂ no proporcionan la suficiente blancura y ocultación a los espesores típicos de los revestimientos secos. Alcanzar los niveles deseados de ocultamiento y blancura típicamente requiere niveles más altos de TiO₂. En estos niveles más altos, se produce una distribución estadística de las partículas de TiO₂, que da lugar a que al menos algunas de las partículas de TiO₂ estén tan cerca unas de otras que hay una pérdida de eficiencia en la dispersión de la luz debido a la aglomeración de las partículas de pigmento opacificante.

En resumen, la eficacia del pigmento de TiO₂ como pigmento de ocultamiento u opacidad se reduce cuando las partículas de TiO₂ no se dispersan homogéneamente en la composición del revestimiento. De hecho, las partículas de TiO₂ tienden a aglomerarse al formarse y secarse la película. Se ha sugerido que el espaciado del TiO₂ y su eficiencia resultante pueden mejorarse empleando un látex polimérico adsorbente, es decir, un látex polimérico capaz de adsorber las partículas de TiO₂ en la superficie de las partículas del látex polimérico.

El documento EP 1398333 A1 enseña que el espaciado de las partículas de pigmento de TiO₂ y su eficacia resultante pueden mejorarse empleando un látex polimérico multietapa que comprende un primer polímero que tiene unidades polimerizadas de monómeros multi-etilénicamente insaturados y al menos un grupo absorbente colgante seleccionado de grupos de ácido fosforoso, grupos de éster completo de ácido fosforoso, cadenas laterales de poliácido y un segundo polímero que está esencialmente libre de tales grupos absorbentes colgantes. Para lograr un poder de ocultación aceptable, las dispersiones de polímeros del documento EP 1398333 requieren monómeros que contienen fósforo, que son muy caros. Además, las formulaciones de los revestimientos no siempre son estables y tienden a flocular, lo que da lugar a la formación de arenilla en los revestimientos.

El documento EP 2426155 A1 revela dispersiones poliméricas acuosas multietapa que contienen unidades polimerizadas de monómeros ácidos que contienen fósforo. Las dispersiones de polímeros se preparan por polimerización de emulsión, donde los monómeros ácidos que contienen fósforo se añaden en forma de pulsos en una etapa temprana de la polimerización de la emulsión. Las dispersiones poliméricas multietapa son capaces de absorber partículas de pigmento de TiO₂ y se utilizan para preparar los denominados pre-compuestos del pigmento

de TiO_2 y la dispersión polimérica multietapa acuosa. Estos pre-compuestos pueden utilizarse en pinturas al agua. Las dispersiones poliméricas multietapa se sugieren para conseguir un mejor poder de ocultación con una resistencia al frote y formación de arenilla aceptables.

El documento WO 2013/116318 revela un procedimiento para preparar dispersiones poliméricas acuosas multietapa que contienen unidades polimerizadas de monómeros ácidos que contienen fósforo, unidades polimerizadas de un monómero de ácido carboxílico o de ácido sulfúrico y unidades polimerizadas de un monómero multi-etilénicamente insaturado. El procedimiento se realiza como una polimerización de una emulsión de monómero en una dispersión de polímero preformada, que comprende las unidades polimerizadas de monómeros ácidos que contienen fósforo, unidades polimerizadas de un monómero de ácido carboxílico o de ácido sulfúrico y unidades polimerizadas de un monómero multi-etilénicamente insaturado. En base al polímero total, la mayoría de los contienen monómeros ácidos que contienen fósforo y unidades polimerizadas de un monómero multi-etilénicamente insaturado están contenidos en la dispersión del polímero preformada. Las dispersiones poliméricas del documento WO 2013/116318 se utilizan para preparar pre-composiciones de las partículas de pigmento de TiO_2 y deben proporcionar una mejor compatibilidad con las partículas de pigmento de TiO_2 y una menor formación de arenilla.

Según el documento WO 2013/040040 la formación de arenilla en las pinturas, que contienen pre-composiciones de los pigmentos de TiO_2 y látexes poliméricos, puede reducirse si las pre-composiciones del pigmento de TiO_2 se preparan mediante un procedimiento de dos pasos, en el que en el primer paso se pone en contacto una suspensión acuosa de un pigmento de TiO_2 con un látex polimérico absorbente, como el descrito, por ejemplo, en los documentos EP 1398333 A1 o EP 2426155 A1, a un pH elevado para inhibir la interacción entre el pigmento de TiO_2 y las partículas de látex polimérico absorbente y, posteriormente, en un segundo paso, se reduce el pH para promover la interacción entre el pigmento de TiO_2 y las partículas de látex polimérico absorbente.

Según el documento EP 2692752 A1, la formación de arenilla en las pinturas, que contienen pre-compuestos de pigmentos de TiO_2 y látexes poliméricos y espesantes asociativos, puede reducirse si las partículas de pigmento de TiO_2 contienen un dispersante soluble en agua que comprende unidades estructurales de un monómero de ácido sulfónico adsorbido en la superficie de las partículas de pigmento. Este procedimiento se ve afectado por el uso de dispersantes específicos, que no se encuentran fácilmente disponibles en el mercado. La síntesis de los dispersantes requiere múltiples disolventes y monómeros especiales.

Los medios sugeridos por el estado de la técnica para mejorar la eficacia de ocultación u opacidad de los pigmentos de TiO_2 no son satisfactorios, ya que la dispersión de polímero absorbente requiere costosos monómeros que contienen fósforo para lograr una aceptable eficacia de ocultación u opacidad y estabilidad de floculación, o requiere dispersantes costosos o procedimientos tediosos de preparación de los pre-compuestos de pigmento/polímero de TiO_2 .

El objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones acuosas de polímeros, que son capaces de adsorber las partículas de pigmento de TiO_2 y permiten proporcionar pre-compuestos de pigmento/polímero de TiO_2 , que pueden incorporarse fácilmente a las pinturas de base acuosa. Las dispersiones acuosas de polímeros no deben requerir costosos monómeros que contengan fósforo para lograr una buena eficacia de ocultación/opacidad. Además, las dispersiones acuosas de polímeros deben proporcionar una buena estabilidad de las composiciones de revestimiento y que no tiendan a formar arenilla. Además, la dispersión acuosa de polímeros debe proporcionar una buena resistencia al frote de los revestimientos obtenidos.

Sorprendentemente, se comprobó que estos objetivos pueden alcanzarse mediante la polimerización por emulsión radical de una composición de monómeros M, que consiste en monómeros M41, M2 y, opcionalmente, M3, como se definió al principio, si el al menos el 95% de la composición de monómeros M que se va a polimerizar se dosifica durante un período P en la reacción de polimerización en condiciones de polimerización, siempre que

- durante ese período P la cantidad relativa de monómeros M2 respecto de la cantidad total de los monómeros se incrementa durante al menos un período P(n) hasta un valor que es al menos un 1% en peso superior a la cantidad relativa de monómeros M2 respecto de la cantidad total de los monómeros fuera de cada uno de esos períodos P(n), o, en otras palabras, durante al menos un período P(n), que está dentro de dicho período P, la cantidad relativa de monómeros M2, que se dosifican en la reacción de polimerización durante los períodos P(n), respecto a la cantidad total de la composición de monómeros M, que se dosifica en la reacción de polimerización durante dicho período P(n), es al menos un 1% en peso superior a la cantidad relativa de monómeros M2, que se dosifican en la reacción de polimerización fuera de cada uno de dichos períodos P(n), respecto a la cantidad total de la composición de monómeros M, que se dosifica en la reacción de polimerización fuera de cada uno de dichos períodos P(n),
- el primer período P(n) comienza en un punto del tiempo t(s) y el último período P(n) termina en un punto del tiempo t(e), donde t(s) se encuentra en un punto del tiempo, donde al menos el 10%, en particular al menos el 15%, de la cantidad total de la composición de monómeros M a polimerizar se ha dosificado a la reacción de polimerización y donde t(e) se encuentra en un punto del tiempo, donde al máximo el 90%, en particular como máximo el 85%, de la cantidad total de la composición de monómeros M a polimerizar se ha dosificado a la reacción de polimerización.

Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un látex polimérico acuoso mediante la polimerización de una composición de monómeros M por una polimerización de emulsión radical, en la que la composición de monómeros M consiste en

a) Del 80 al 99,95% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M, de los monómeros M41 insaturados etilénicamente, que se seleccionan a partir de mezclas de al menos un monómero M1a y de al menos un monómero M1b, tal como se definen en el presente documento;

b) Del 0,05 al 5% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M, de uno o más monómeros M2 insaturados monoetíflicos, que se seleccionan del ácido monocarboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y de los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 4 a 6 átomos de carbono;

c) De 0 al 20% en peso de los monómeros M3 no iónicos, que son diferentes de los monómeros M1;

donde al menos el 95% de la composición de monómeros M a polimerizar se dosifica durante un período P a la reacción de polimerización en condiciones de polimerización, en el que durante al menos un período P(n), que está dentro de dicho período P, la cantidad relativa de monómeros M2, que se dosifican a la reacción de polimerización durante los períodos P(n), respecto a la cantidad total de la composición de monómeros M, que se dosifica a la reacción de polimerización durante dicho período P(n), es al menos un 1% en peso mayor que la cantidad relativa de los monómeros M2, que se dosifican a la reacción de polimerización fuera de cada uno de dichos períodos P(n), respecto a la cantidad total de la composición de monómeros M, que se dosifica a la reacción de polimerización fuera de cada uno de dichos períodos P(n), donde el primer período P(n) comienza en un punto del tiempo t(s) y el último período P(n) termina en un punto del tiempo t(e),

donde t(s) se encuentra en un punto del tiempo, donde al menos el 10%, en particular al menos el 15%, de la cantidad total de la composición de monómeros M a polimerizar se ha dosificado a la reacción de polimerización y donde t(e) está en un punto de tiempo, donde a lo sumo el 90%, en particular a lo sumo el 85%, de la cantidad total de la composición de monómeros M a polimerizar se ha dosificado a la reacción de polimerización.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un látex polimérico acuoso, que se obtiene por el procedimiento de la invención. Este látex polimérico se caracteriza porque las partículas de polímero de dicho látex a pH 12 y 22°C tienen un diámetro de partícula promedio Z de 1,1 a 1,8 veces el diámetro promedio Z de las partículas de polímero a pH 8 y 22°C, según lo determinado por la dispersión dinámica de luz (DLS) de una dilución acuosa del látex a los respectivos pH y las partículas de polímero de dicho látex muestran un diámetro de partícula promedio Z en el intervalo de 50 a 500 nm, según lo determinado por la DLS de una dilución acuosa del látex a pH 8 y 22°C. En el contexto de la DLS, la dilución acuosa puede tener una concentración de polímero en el intervalo de 0,001 a 0,5% en peso, dependiendo del tamaño de las partículas.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del látex polimérico acuoso de la invención como aglutinante o co-aglutinante en composiciones de revestimientos a base de agua, que contienen un pigmento de dióxido de titanio.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso del látex polimérico acuoso de la invención para formar un compuesto polimérico particulado de partículas de dióxido de titanio.

Un quinto aspecto de la presente invención se relaciona con una dispersión acuosa de dicho polímero particular compuesto de dióxido de titanio, donde la dispersión acuosa contiene partículas compuestas de partículas de dióxido de titanio y partículas de polímero del látex polimérico acuoso como se describe en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

Aquí y en adelante, los prefijos C_n-C_m utilizados en relación con compuestos o fragmentos moleculares indican cada uno un intervalo para el número de átomos de carbono posibles que puede tener un fragmento molecular o un compuesto.

El término alquilo C₁-C_n denomina un grupo de radicales de hidrocarburos saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a n átomos de carbono. Por ejemplo, el término alquilo C₁-C₂₀ denomina un grupo de radicales de hidrocarburos saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Análogamente, el término alquilo C₅-C₂₀ denomina un grupo de radicales de hidrocarburos saturados lineales o ramificados que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, mientras que el término alquilo C₁-C₄ denomina un grupo de radicales de hidrocarburos saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Entre los ejemplos de alquilo figuran, entre otros, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo (isopropilo), 1,1-dimetiletilo (terc-butilo), pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-metilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosil docosilo y sus

isómeros. alquilo C₁-C₄ significa, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo.

Por condiciones de polimerización se entiende generalmente las temperaturas y presiones bajo las cuales la polimerización de la emulsión acuosa iniciada por radicales libres procede a una tasa de polimerización suficiente. Dependen particularmente del iniciador de radicales libres utilizado. Ventajosamente, el tipo y la cantidad del iniciador de radicales libres, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización se seleccionan de tal manera que una cantidad suficiente de radicales iniciadores está siempre presente para iniciar o mantener la reacción de polimerización.

Aquí y a lo largo de la memoria, el término ppcm (partes por cien monómeros) se utiliza como sinónimo de la cantidad relativa de un cierto monómero a la cantidad total de la composición de monómeros M en % en peso. Por ejemplo, x ppcm monómero M2 significa x % en peso de monómeros M2, en base a la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M. Un aumento de y ppcm significa que la cantidad relativa de un determinado monómero se incrementa en y % en peso, en base al peso total de los monómeros de la composición de monómeros M.

La presente invención se caracteriza por un procedimiento de alimentación específico, en el que durante la alimentación de los monómeros M el nivel de monómeros M2 en la composición de monómeros M, es decir, la cantidad relativa de monómeros M2 en relación con el peso de la composición de monómeros M, que se alimenta a la reacción de polimerización, se aumenta a un nivel superior durante uno o más períodos limitados P(n) de tiempo. Después de cada uno de dichos períodos, la cantidad relativa de dichos monómeros M2 será disminuida. Durante cada uno de los períodos P(n), la cantidad relativa de monómeros M2 con respecto a la cantidad total de monómeros que se alimentan durante ese período es al menos 1 ppcm más alta, en particular, al menos 2 ppcm más alta o al menos 3 ppcm más alta que el nivel fuera de los períodos. En particular, el nivel de los monómeros M2 alimentados durante los períodos P(n) es de 1 a 85 ppcm, en particular de 2 a 80 ppcm, más particularmente de 3 a 75 ppcm, especialmente de 4 a 67 ppcm o de 5 a 50 ppcm más alta que el nivel medio de los monómeros M2, que se alimentan fuera de los períodos P(n).

En el procedimiento de la invención puede haber un solo período P(n), durante el cual el nivel en peso de los monómeros M2 se incrementa. Sin embargo, también puede haber más de un período P(n). El número total de períodos P(n) no está particularmente limitado y puede llegar a ser de 20 o incluso más. Por razones prácticas, el número total de períodos P(n) no excederá en general de 10 y en particular será de 1 a 6.

El nivel de monómeros M2 en la composición de monómeros M, que se alimenta fuera de los períodos P(n), es decir, el nivel de monómeros M2 antes y después de cada período P(n), puede ser el mismo o puede variar ligeramente. La variación del nivel de los monómeros M2 fuera de los períodos P(n) no será normalmente superior a 1 ppcm, en particular no más de 0,5 ppcm. Los valores indicados aquí se refieren a los valores medios durante los períodos P(n) y fuera de los períodos P(n).

El nivel de los monómeros M2 dentro de los períodos P(n) estará normalmente en el intervalo de 3 ppcm a 85 ppcm, en particular de 4 ppcm a 80 ppcm, más particularmente de 5 ppcm a 75 ppcm, especialmente de 7,5 ppcm a 67 ppcm o de 10 a 50 ppcm.

Por polimerización en emulsión acuosa, un procedimiento de alimentación se entiende como un procedimiento, en el que al menos el 95%, en particular al menos el 98% de los monómeros a polimerizar, se dosifican o alimentan a la reacción de polimerización en condiciones de polimerización. En el contexto de la invención presente, los monómeros M están alimentados a la reacción de polimerización bajo condiciones de polimerización durante un cierto periodo de tiempo, de aquí en adelante denominado periodo P.

Según la invención, el (los) período(s) P(n), en el (los) que se aumenta el nivel de los monómeros ácidos M2, se encuentran completamente dentro de dicho período P. Es importante que el primer período P(n) no comience antes de que al menos el 10% de los monómeros M, en particular al menos el 15% de los monómeros M, que se someten a la polimerización de la emulsión, hayan sido dosificados en la reacción de polimerización. Asimismo, es importante que el último de los períodos P(n) termine, cuando como máximo el 90%, en particular como máximo el 85% de los monómeros M, que se someten a la polimerización de la emulsión, se hayan dosificado en la reacción de polimerización. En otras palabras, el último de los períodos P(n) no termina más tarde del momento en que el 90% o el 85% de los monómeros M, que se someten a la polimerización de la emulsión, hayan sido dosificados en la reacción de polimerización.

Durante dicho(s) período(s) P(n) la relación en peso de los monómeros ácidos M2 con respecto a la cantidad total de los otros monómeros M1 + M3 en la composición de monómeros, que se dosifica en la reacción de polimerización, es frecuentemente de al menos 0,03:1, en particular de al menos 0,04:1, más particularmente al menos 0,05:1, o al menos 0,07:1 o al menos 0,1:1, por ejemplo en el intervalo de 0,03:1 a 5:1, en particular en el intervalo de 0,04:1 a 4:1, más particularmente en el intervalo de 0,05:1 a 3:1, especialmente en el intervalo de 0,07:1 a 3:2 o en el intervalo de 0,1:1 a 1:1. Antes de cada uno de esos períodos P(n), la relación entre los monómeros ácidos M2 y la cantidad total de los otros monómeros M1 + M3 debe ser inferior a 0,05:1, en particular inferior a 0,03:1. Asimismo,

al final de cada período $P(n)$, la relación de los monómeros ácidos M2 con respecto a la cantidad total de los otros monómeros $M1 + M3$ debe disminuir hasta ser inferior a 0,04:1, en particular inferior a 0,03:1.

El nivel de los monómeros M2 en la composición de monómeros y, del mismo modo, la relación en peso de los monómeros ácidos M2 respecto la cantidad total de los otros monómeros $M1 + M3$ en la composición de monómeros M, que se dosifica en la reacción de polimerización, puede manipularse mediante medidas bien conocidas. Por ejemplo, puede ser posible utilizar una sola línea de alimentación para dosificar los monómeros M en la reacción de polimerización. Aumentando la concentración de los monómeros M2 en la única línea de alimentación de los monómeros M o disminuyendo las concentraciones totales de los monómeros $M1 + M3$ o mediante ambas medidas se puede aumentar la relación entre los monómeros ácidos M2 y la cantidad total de los otros monómeros $M1 + M3$.

Con frecuencia y sobre todo por razones prácticas, al menos una porción de los monómeros M2, por ejemplo, al menos el 20%, en particular al 30%, por ejemplo, del 20 al 100% o del 30 al 100% de los monómeros M2 contenidos en la composición de monómeros M, puede dosificarse en la reacción de polimerización a través de una línea de alimentación separada en la reacción de polimerización. Con frecuencia esta alimentación separada se dosifica en paralelo a la alimentación de los monómeros $M1 + M3$ y opcionalmente el resto de los monómeros M2. En otras palabras, los monómeros $M1 + M3$ y opcionalmente una porción de los monómeros M2, por ejemplo, hasta el 80% o hasta el 70% de la cantidad total de monómeros M2, se dosifican en la reacción de polimerización como primera alimentación mientras que la porción restante de los monómeros M2, por ejemplo, del 20 al 100% o del 30 al 100% de la cantidad total de monómeros M2, se dosifican en la reacción de polimerización como segunda alimentación. Aumentando la tasa de alimentación de la segunda alimentación o disminuyendo la tasa de alimentación de la primera alimentación, o mediante ambas medidas, se puede aumentar fácilmente la relación de peso de los monómeros M2 con respecto a los monómeros $M1 + M3$. Principalmente por razones prácticas se puede iniciar la segunda alimentación al principio de cada período $P(n)$ e interrumpir la adición de la segunda alimentación al final de cada período $P(n)$, lo que significa que la tasa de alimentación de la segunda alimentación es diferente de 0 sólo durante el período(s) $P(n)$. La primera y la segunda alimentación también pueden mezclarse, por ejemplo, en un mezclador en línea o mediante una bomba mezcladora, antes de que la alimentación combinada se introduzca en el recipiente de polimerización.

Es evidente que la duración total de todos los períodos $P(n)$ es inferior a la duración del período P necesario para la dosificación de la cantidad total de monómeros M en la reacción de polimerización. Con frecuencia, la duración total de todos los períodos $P(n)$ no supera el 50%, en particular el 40% y especialmente el 30% de la duración del período P. Frecuentemente, la duración total de todos los períodos $P(n)$ es al menos del 0,2 %, en particular al menos el 0,5% y especialmente al menos el 1 % de la duración del período P. En particular, la relación de la duración total de todos los períodos $P(n)$ respecto la duración del período P es de 0,002:1 a 0,3:1, especialmente de 0,005:1 a 0,25:1. Frecuentemente, la duración total de todos los períodos $P(n)$ es de 30 segundos a 60 minutos, especialmente de 1 a 45 minutos. La duración de un período individual $P(n)$ es de menor importancia puede ser de algunos segundos, por ejemplo, 10 segundos y ser de hasta 30 minutos o más. Con frecuencia, la duración de un período individual $P(n)$ es de 10 segundos a 45 minutos y en particular de 30 segundos a 40 minutos. La duración de un período P puede depender del equipo de producción y puede variar, por ejemplo, de 20 minutos a 12 h. Con frecuencia, estará en el intervalo de 0,5 h a 5 h, especialmente de 1 h a 4 h.

Con frecuencia, la cantidad total de monómeros M2 contenidos en la composición de monómeros M puede añadirse durante el al menos un período $P(n)$ a la reacción de polimerización. Sin embargo, no es necesario añadir la cantidad total de monómeros M2 durante el al menos un período $P(n)$, es decir, durante todos los períodos $P(n)$. Con frecuencia, al menos el 20% de los monómeros M2 contenidos en la composición de monómeros M, en particular al menos el 30% o al menos el 40% de los monómeros M2 contenidos en la composición de monómeros M se dosifican en la reacción de polimerización durante el al menos un período $P(n)$.

La cantidad relativa de monómeros M2 añadidos durante todos los períodos $P(n)$ a la reacción de polimerización puede ser del 0,05 al 5% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M. Frecuentemente es del 0,1 al 3% en peso, en particular del 0,2 al 2% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M.

La cantidad total de monómeros M2 es preferentemente del 0,2 al 5% en peso, en particular del 0,5 al 4% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M. En consecuencia, la cantidad total de monómeros $M1 + M3$, si están presentes, es generalmente del 95 al 99,95% en peso, en particular del 95 al 99,8% en peso y especialmente del 96 al 99,5% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M.

La cantidad total de monómeros M1 es frecuentemente del 80 al 99,95% en peso, en particular del 80 al 99,8% en peso y especialmente del 80 al 99,5% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M.

En un grupo particular de formas de realización, la cantidad de monómeros M3 es inferior al 10% en peso del peso total de la composición de monómeros M, en particular inferior al 5% en peso, especialmente inferior al 3% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M. En este grupo particular de formas de realización la cantidad total de monómeros M1 es, con frecuencia, del 85 al 99,95% en peso, en particular del 90 al 99,8% en peso y especialmente del 93 al 99,5% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M.

En otro grupo particular de formas de realización, la cantidad de monómeros M3 es del 0,1 al 19,95% en peso del peso total de la composición de monómeros M, en particular del 1 al 19,8% en peso, especialmente del 5 al 19,5% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M. En este grupo particular de formas de realización, la cantidad total de monómeros M1 suele oscilar entre el 80 y el 99,85% en peso, en particular del 80 al 98,8% en peso y especialmente del 80 al 94,5% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M.

Según la invención, la composición de monómeros M comprende como monómero M1 una mezcla de al menos un monómero M1a y al menos un monómero M1b.

Los monómeros M1a adecuados son

- ésteres de alquilo C₁-C₂₀ del ácido acrílico, como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-decilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de laurilo, acrilato de alquilo C₁₂/C₁₄ y acrilato de estearilo;
- ésteres de alquilo C₅-C₂₀ de ácido metacrílico, como metacrilato de n-pentilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-decilo, metacrilato de 2-propilheptilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de alquilo C₁₂/C₁₄ y metacrilato de estearilo;

y sus mezclas.

Los monómeros M1b adecuados son

- ésteres de alquilo C₁-C₄ del ácido metacrílico, como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de isobutilo y metacrilato de terc-butilo, dando particular preferencia al metacrilato de metilo;
- monómeros vinilaromáticos, en particular hidrocarburos aromáticos sustituidos por monovinilo como estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-n-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y α -metilestireno, dando particular preferencia al estireno;

y sus mezclas.

Preferentemente, los monómeros M1a se seleccionan de ésteres de alquilo C₂-C₁₀ de ácido acrílico, en particular de acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 2-propilheptilo.

Preferentemente, los monómeros M1b se seleccionan a partir de monómeros vinilaromáticos y mezclas de al menos un monómero vinilaromático con al menos un éster de alquilo C₁-C₄ del ácido metacrílico. En particular, los monómeros M1b se seleccionan a partir de estireno y mezclas de estireno con metacrilato de metilo.

Entre los ejemplos de monómeros M2 se incluyen, entre otros, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2-etilpropenoico, ácido 2-propilpropenoico, ácido itacónico y ácido fumárico. Se da preferencia a los ácidos monocarboxílicos. Se da especial preferencia al ácido acrílico, al ácido metacrílico y a sus mezclas. En un grupo particular de formas de realización, el monómero M2 comprende ácido metacrílico. Especialmente, el monómero M2 es ácido metacrílico o una mezcla de ácido acrílico y ácido metacrílico.

Los ejemplos de monómeros M3 incluyen, pero no se limitan a

- amidas primarias de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono (monómeros M3.1), como acrilamida y metacrilamida;
- amidas alquílicas N-C₁-C₁₀ de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono (monómeros M3.2), en particular las amidas alquílicas N-C₁-C₁₀ de ácido acrílico o ácido metacrílico, como N-metil acrilamida, N-etil acrilamida, N-propil acrilamida, N-isopropil acrilamida, N-butil acrilamida, la N-metil metacrilamida, la N-etil metacrilamida, N-propil metacrilamida, N-isopropil metacrilamida y N-butil metacrilamida;
- monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen grupos de urea o ceto (Monómeros M3.3), como el 2-(2-oxo-imidazolidin-1-yl)ethyl (meth)acrylate, 2-ureido (meth)acrylate, N-[2-(2-oxooxazolidin-3-yl)ethyl] methacrylate, acetoacetoxylethyl acrylate, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)-etilo, diacetona-acrilamida (DAAM) y diacetona-metacrilamida;
- ésteres hidroxialquílicos de los ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados (monómeros M3.4), especialmente los ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico y los ésteres

hidroxialquílicos del ácido metacrílico, también denominados en adelante hidroxialquil (met)acrilatos, en particular los hidroxi-C₂-C₄-alquilésteres del ácido acrílico y los hidroxi-C₂-C₄-alquilésteres del ácido metacrílico, como el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 3-hidroxipropilo, el acrilato de 4-hidroxibutilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato de 3-hidroxipropilo, el metacrilato de 4-hidroxibutilo, etc.

- 5 • monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo tri-C₁-C₄-alcoxisilano (monómeros M3.5), como trimetoxisilano de vinilo, trietoxisilano de vinilo, metacrilato trimetoxisilano, metacrilato trietoxisilano y sus mezclas. La cantidad de dichos monómeros M3.5 estará frecuentemente en el intervalo de 0,01 a 1 ppm.

Los monómeros M3 también pueden incluir una pequeña cantidad de monómeros monoetilénicamente insaturados (monómeros M3.6), es decir, monómeros que tienen al menos 2 límites dobles no conjugados etilénicamente insaturados. Las cantidades de dichos monómeros M3.5 no excederán, por lo general, de 1 ppm.

Entre los ejemplos de monómeros M3.6 adecuados se incluyen:

- 15 • Diésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados con dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados, en particular diésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, como los diacrilatos y los dimetacrilatos de etilenglicol (1,2-etanodiol), propilenglicol (1,2-propanodiol), 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol) o 1,2-ciclohexanodiol;
- los monoésteres de los ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados con compuestos monohidroxidos alifáticos o cicloalifáticos monoetilénicamente insaturados, como los acrilatos y los metacrilatos de alcohol vinílico (etenol), alcohol alílico (2-propen-1-ol), 2-ciclohexen-1-ol o norbornenol y
- 20 • compuestos aromáticos de divinilo, como el 1,3-divinil benceno, el 1,4-divinil benceno y sus mezclas.

En una forma de realización particular de la invención, los monómeros M no contienen monómeros M3.6 o no más de 0,1 ppm de monómeros M3.6.

Entre los monómeros M3, se da preferencia a los ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico y a los ésteres hidroxialquílicos del ácido metacrílico, en particular a los hidroxi-C₂-C₄-alquilésteres del ácido acrílico y a los hidroxi-C₂-C₄-alquilésteres del ácido metacrílico, y a las mezclas de los mismos.

Se ha comprobado que es beneficioso que la composición de monómeros M contenga al menos un monómero vinilaromático, en particular si contiene estireno. La cantidad de estireno puede variar entre el 2% en peso y el 100% en peso, en base al peso de los monómeros M1b. En particular, se seleccionan de entre los monómeros vinilaromáticos, en particular del estireno, al menos un 10% en peso, más particularmente al menos un 20% en peso, especialmente al menos un 30% en peso o al menos un 50% en peso, en base al peso de los monómeros M1b. En particular, la composición de monómeros contiene del 10 al 90% en peso de estireno, más en particular del 20 al 80% en peso de estireno, especialmente del 30 al 75% en peso o del 50 al 75% en peso de uno o varios monómeros vinilaromáticos, especialmente de estireno, en base al peso total de la composición de monómeros M.

Además, se ha comprobado que es beneficioso que haya al menos un monómero vinilaromático presente en los monómeros que se dosifican en la reacción de polimerización, durante el al menos un período P(n).

Aparte de eso, el procedimiento de la presente invención se realiza por analogía con procedimientos bien conocidos de la tecnología de polimerización de emulsiones radicales. Las condiciones requeridas para la realización de la polimerización de emulsión por radical libre de los monómeros M son suficientemente familiares para los expertos en la materia, por ejemplo de la técnica previa citada al principio y de "Emulsionpolymerisation" [Polimerización de emulsión] en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 y siguientes. (1987); D. C. Blackley, en High Polymer Latices, vol. 1, páginas 35 y siguientes. (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 y siguientes. (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, págs. 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer [Dispersiones de altos polímeros sintéticos], F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlín (1969)].

La polimerización de la emulsión acuosa iniciada por radicales libres se desencadena por medio de un iniciador de polimerización de radicales libres (iniciador de radicales libres). Estos pueden ser, en principio, peróxidos o compuestos azoicos. Por supuesto, los sistemas de iniciadores redox también son útiles. Los peróxidos utilizados pueden ser, en principio, peróxidos inorgánicos, como el peróxido de hidrógeno, o peroxodisulfatos, como el metal mono o dialcali o las sales de amonio del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo el mono y el disódico, -sales de potasio o amonio, o peróxidos orgánicos como los hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo el hidroperóxido de terc-butilo, el hidroperóxido de p-mentilo o el hidroperóxido de cumilo, y también peróxidos de dialquilo o diarilo, como el peróxido de di-tert-butilo o di-cumilo. Los compuestos azoicos utilizados son esencialmente el 2,2'-azobis(isobutironitrilo), el 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y el 2,2'-azobis(amidinopropilo) dihidrocloruro (AIBA, corresponde al V-50 de Wako Chemicals). Los agentes oxidantes adecuados para los sistemas de iniciadores redox

son esencialmente los peróxidos especificados anteriormente. Los agentes reductores correspondientes que pueden utilizarse son compuestos de azufre con un estado de oxidación bajo, como sulfitos metálicos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sodio, hidrosulfitos metálicos alcalinos, por ejemplo hidrosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfitos metálicos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o sodio, formaldehídosulfolatos, por ejemplo formaldehídosulfonato de potasio y/o sodio, sales de metales alcalinos, concretamente sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrosulfuros metálicos alcalinos, por ejemplo, el hidrosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como el sulfato de hierro(II), el sulfato de hierro(II) amónico, el fosfato de hierro(II), las dioles ene, como el ácido dihidroximaléico, la benjuína y/o el ácido ascórbico, y los sacáridos reductores, como la sorbosa, la glucosa, la fructosa y/o la dihidroxiacetona.

- 10 Los iniciadores de radicales libres preferidos son los peróxidos inorgánicos, especialmente peroxodisulfatos, y los sistemas de iniciadores redox.

En general, la cantidad de iniciador de radicales libres utilizada, en base a la cantidad total de monómeros M, es de 0,01 ppcm a 5 ppcm, preferentemente de 0,1 ppcm a 3 ppcm.

- 15 La cantidad de iniciador de radicales libres requerida en el procedimiento de la invención para la polimerización de la emulsión M puede cargarse inicialmente en el recipiente de polimerización completamente. Sin embargo, también es posible no cargar nada o simplemente una porción del iniciador de radicales libres, por ejemplo, no más del 30% en peso, especialmente no más del 20% en peso, en base a la cantidad total del iniciador de radicales libres requerida en el medio acuoso de polimerización y luego, en condiciones de polimerización, durante la polimerización por radicales libres de la emulsión de los monómeros M para añadir la cantidad total o cualquier cantidad residual restante, según el consumo, por lotes en una o más porciones o en continuo con caudales constantes o variables.

Más concretamente, se ha comprobado que es adecuado para establecer las condiciones de polimerización y para cargar inicialmente al menos una porción del iniciador de radicales libres en el recipiente de polimerización antes de que se inicie la dosificación de los monómeros M.

- 25 Se ha encontrado ventajoso realizar la polimerización de la emulsión por radicales libres en presencia de un látex de semillas. Un látex de semillas es un látex polimérico que está presente en el medio acuoso de polimerización antes de que se inicie la dosificación de los monómeros M. El látex de semillas puede ayudar a ajustar mejor el tamaño de las partículas o el látex polimérico final obtenido en la polimerización de emulsión por radicales libres de la invención.

- 30 Principalmente, cada látex polimérico puede servir como látex de semillas. Para el propósito de la invención, se da preferencia a los látexes de semillas, donde el tamaño de partícula de las partículas del polímero es comparativamente pequeño. En particular, el diámetro medio Z de partícula de las partículas de polímero del látex de semillas, determinado por la dispersión dinámica de la luz a 20°C (véase más adelante), se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 a 80 nm, en particular de 10 a 50 nm. Preferentemente, las partículas de polímero del látex de semillas están hechas de monómeros etilénicamente insaturados, que comprenden al menos el 95% del peso, en base al peso total de los monómeros que forman el látex de semillas, de uno o más monómeros M1a y/o M1b como se definen más arriba. En las partículas poliméricas del látex de semillas particular, comprenden al menos el 95% en peso, en base al peso total de los monómeros que forman el látex de semillas, de al menos un monómero M1b o de una mezcla de al menos un monómero M1b y uno o más monómeros M1a, en los que la proporción de monómeros M1b a M1a es de al menos el 50% en peso.

- 40 Para ello, el látex de semillas se carga normalmente en el recipiente de polimerización antes de que se inicie la dosificación de los monómeros M. En particular, el látex de semillas se carga en el recipiente de polimerización y a continuación se establecen las condiciones de polimerización y se carga al menos una porción del iniciador de radicales libres en el recipiente de polimerización antes de que se inicie la dosificación de los monómeros M.

La cantidad de látex de semillas, calculada en forma de sólidos, puede oscilar frecuentemente entre el 0,1 y el 10% del peso, en particular entre el 0,5 y el 5% del peso, en base al peso total de los monómeros M a polimerizar.

- 45 La polimerización de la emulsión acuosa por radicales libres de la invención puede realizarse a temperaturas en el intervalo de 0 a 170°C. Las temperaturas empleadas están generalmente en el intervalo de 50 a 120°C, frecuentemente de 60 a 120°C y a menudo de 70 a 110°C. La polimerización de emulsión acuosa por radicales libres de la invención puede ser conducida a una presión de menos, igual o mayor que 1 atm (presión atmosférica), por lo que la temperatura de polimerización puede superar los 100°C y puede ser de hasta 170°C. La polimerización de los monómeros se realiza normalmente a presión ambiente, pero también puede realizarse a presión elevada. En este caso, la presión puede asumir valores de 120, 150, 200, 500, 1.000, 1.500 kPa (absolutos) o incluso valores superiores. Si las polimerizaciones de emulsiones se realizan a presión reducida, se establecen presiones de 95 kPa, frecuentemente de 90 kPa y a menudo 85 kPa (absolutos). Ventajosamente, la polimerización de emulsión acuosa por radicales libres de la invención se lleva a cabo a presión ambiente (aproximadamente 1 atm) con exclusión del oxígeno, por ejemplo, bajo una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón.

La polimerización de los monómeros M puede realizarse opcionalmente en presencia de agentes de transferencia de cadena. Por agentes de transferencia en cadena se entienden los compuestos que transfieren radicales libres y que

reducen el peso molecular de la cadena o controlan su crecimiento en la polimerización. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena son los compuestos halógenos alifáticos y/o aralifáticos, por ejemplo, el cloruro de n-butilo, el bromuro de n-butilo, el yoduro de n-butilo, el cloruro de metileno, el dicloruro de etileno, el cloroformo, el bromoformo, el bromotriclorometano, el dibromodichlorometano, el tetracloruro de carbono, el tetrabromuro de carbono, el cloruro de bencilo, el bromuro de bencilo, los compuestos tiólicos orgánicos como los tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, por ejemplo, el etanotiol, el n-propanotiol, el 2-propanotiol, el n-butanotiol, el 2-butanotiol, el 2-metil-2-propanotiol, el n-pentanotiol, el 2-pentanotiol, el 3-pentanotiol, el 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanoetiol, 2-etil-2-butanoetiol, n-heptanoetiol y sus compuestos isoméricos, n-octanoetiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanoetiol y sus compuestos isoméricos, n-decanoetiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanoetiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanoetiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanoetiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, por ejemplo el 2-hidroxietanethiol, tioles aromáticos como el bencenethiol, orto-, meta- o para-methylbenzenethiol, alquilesteres del ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico) como el 2-etilhexil tioglicolato, alquilesteres del ácido mercaptopropiónico como el octil mercapto propionato, y también otros compuestos de azufre descritos en Polymer Handbook, 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados como el ácido oleico, dienes que tienen enlaces dobles no conjugados, como el divinilmetano o el vinilciclohexano, o hidrocarburos que tienen átomos de hidrógeno fácilmente abstraíbles, por ejemplo el tolueno. Alternativamente, es posible utilizar mezclas de los agentes de transferencia de cadena mencionados que no se interrumpan entre sí. La cantidad total de los agentes de transferencia de cadena utilizados opcionalmente en el procedimiento de la invención, en base a la cantidad total de monómeros M, generalmente no superará el 1% por peso.

La polimerización de la emulsión por radicales libres de la invención se efectúa generalmente en un medio de polimerización acuoso que, además de agua, comprende al menos una sustancia tensioactiva (tensioactivo) para estabilizar la emulsión de los monómeros y las partículas poliméricas del látex polimérico.

El tensioactivo puede seleccionarse entre emulsionantes y coloides protectores. Por coloides protectores, en contraposición a los emulsionantes, se entiende que se trata de compuestos poliméricos con pesos moleculares superiores a 2000 Daltons, mientras que los emulsionantes suelen tener pesos moleculares más bajos. Los tensioactivos pueden ser aniónicos o no iónicos o mezclas de tensioactivos no iónicos y aniónicos.

Los tensioactivos aniónicos suelen contener al menos un grupo aniónico, que se selecciona entre los grupos fosfato, fosfonato, sulfato y sulfonato. Los tensioactivos aniónicos, que contienen al menos un grupo aniónico, suelen utilizarse en forma de sus sales de metales alcalinos, especialmente de sus sales de sodio, o en forma de sus sales de amonio.

Los tensioactivos aniónicos preferidos son los emulsionantes aniónicos, en particular los que llevan al menos un grupo sulfato o sulfonato. Del mismo modo, los emulsionantes aniónicos, que llevan al menos un grupo fosfato o fosfonato pueden utilizarse, ya sea como únicos emulsionantes aniónicos o en combinación con uno o más emulsionantes aniónicos, que llevan al menos un grupo sulfato o sulfonato.

Ejemplos de emulsionantes aniónicos, que llevan al menos un grupo sulfato o sulfonato, son, por ejemplo,

- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de sulfatos de alquilo, especialmente de sulfatos de alquilo C₈-C₂₂,
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de monoésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados, especialmente de monoésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados C₈-C₂₂, preferiblemente con un nivel de etoxilación (nivel de EO) en el intervalo de 2 a 40,
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de monoésteres sulfúricos de alquifenoles etoxilados, especialmente de monoésteres sulfúricos de alquifenoles etoxilados C₄-C₁₈ (nivel de EO preferiblemente de 3 a 40),
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de ácidos alquilsulfónicos, especialmente de ácidos alquilsulfónicos C₈-C₂₂,
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de ésteres dialquílicos, especialmente ésteres di- alquílicos C₄-C₁₈ del ácido sulfosuccínico,
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de ácidos alquibencenosulfónicos, especialmente de los ácidos alquibencenosulfónicos C₄-C₂₂, y
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de éteres difenílicos sustituidos por alquilo, mono o disulfonados, por ejemplo de éteres bis (ácido fenilsulfónico) que llevan un grupo alquilo C₄-C₂₄ en uno o ambos anillos aromáticos. Estos últimos son de conocimiento común, por ejemplo del

documento US-A-4.269.749, y están disponibles comercialmente, por ejemplo como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

También son adecuadas las mezclas de las sales mencionadas.

Los tensioactivos aniónicos preferidos son los emulsionantes aniónicos, que se seleccionan de los siguientes grupos:

- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de sulfatos de alquilo, especialmente de sulfatos de alquilo C₈-C₂₂,
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos, de monoésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados, especialmente de monoésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados C₈-C₂₂, preferentemente con un nivel de etoxilación (nivel de EO) en el intervalo de 2 a 40,
- de monoésteres sulfúricos de alquilfenoles etoxilados, especialmente de monoésteres sulfúricos de alquilfenoles C₄-C₁₈ etoxilados (nivel de EO preferiblemente de 3 a 40),
- de ácidos alquilbencenosulfónicos, especialmente de ácidos alquilbencenosulfónicos C₄-C₂₂, y
- de éteres difenólicos sustituidos por alquilo, mono o disulfonados, por ejemplo de éteres bis (ácido fenilsulfónico) que llevan un grupo alquílico C₄-C₂₄ en uno o ambos anillos aromáticos.

Entre los ejemplos de emulsionantes aniónicos que llevan un grupo de fosfato o fosfonato se encuentran, entre otros, las siguientes sales seleccionadas de los siguientes grupos:

- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de fosfatos mono y dialquílicos, especialmente fosfatos de alquilo C₈-C₂₂,
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de monoésteres fosfóricos de alcoholes C₂-C₃-alkoxilados, preferentemente teniendo un nivel de alcoxilación en el intervalo de 2 a 40, especialmente en el intervalo de 3 a 30, por ejemplo monoésteres fosfóricos de alcoholes C₈-C₂₂-etoxilados, preferentemente teniendo un nivel de alcoxilación (nivel EO) en el intervalo de 2 a 40, monoésteres fosfóricos de alcoholes C₈-C₂₂ propoxilados, preferentemente teniendo un nivel de propoxilación (nivel PO) en el intervalo de 2 a 40, y monoésteres fosfóricos de alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados-co-propoxilados, preferentemente teniendo un nivel de etoxilación (nivel EO) en el intervalo de 1 a 20 y un nivel de propoxilación de 1 a 20,
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de monoésteres fosfóricos de alquilfenoles etoxilados, especialmente monoésteres fosfóricos de alquilfenoles C₄-C₁₈ etoxilados (nivel de EO preferiblemente de 3 a 40),
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de ácidos alquilfosfónicos, especialmente los ácidos alquilfosfónicos C₈-C₂₂ y
- las sales, especialmente las sales de metales alcalinos y de amonio, de ácidos alquilbenceno fosfónicos, especialmente los ácidos alquilbenceno fosfónicos C₄-C₂₂.

Pueden encontrarse otros tensioactivos aniónicos adecuados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Procedimientos de química orgánica], volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Sustancias macromoleculares], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, págs. 192-208.

Preferentemente, el tensioactivo comprende al menos un emulsionante aniónico, que lleva al menos un grupo sulfato o sulfonato. El al menos un emulsionante aniónico, que lleva al menos un grupo sulfato o sulfonato, puede ser el único tipo de emulsionante aniónico. Sin embargo, también pueden utilizarse mezclas de al menos un emulsionante aniónico, que contenga al menos un grupo sulfato o sulfonato, y al menos un emulsionante aniónico, que contenga al menos un grupo fosfato o fosfonato. En tales mezclas, la cantidad del al menos un emulsionante aniónico, el cual lleva al menos un grupo sulfato o sulfonato, es preferentemente de al menos un 50% en peso, en base al peso total de tensioactivos aniónicos utilizados en el procedimiento de la presente invención. En particular, la cantidad de emulsionantes aniónicos, que llevan al menos un grupo fosfato o fosfonato no supera el 20% en peso, en base al peso total de los tensioactivos aniónicos utilizados en el procedimiento de la presente invención.

Además de los mencionados tensioactivos aniónicos, el tensioactivo también puede comprender una o más sustancias tensioactivas no iónicas, seleccionadas especialmente a partir de emulsionantes no iónicos. Los emulsionantes no iónicos adecuados son, por ejemplo, los emulsionantes aralifáticos o alifáticos no iónicos, como los mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (nivel de EO: 3 a 50, radical alquílico: C₄-C₁₀), los etoxilados de alcoholes de cadena larga (nivel de EO: 3 a 100, radical alquílico: C₈-C₃₆) y los homo y copolímeros de óxido de

polietileno/óxido de polipropileno. Éstos pueden comprender las unidades de óxido de alqueno copolimerizadas en distribución aleatoria o en forma de bloques. Ejemplos muy adecuados son los copolímeros de bloque de EO/PO. Se da preferencia a los etoxilados de los alcoholes de cadena larga (radical alquílico C_1-C_{30} , nivel de etoxilación medio de 5 a 100) y, entre éstos, preferencia particular a los que tienen un radical alquílo $C_{12}-C_{20}$ lineal y un nivel de etoxilación medio de 10 a 50, y también a los monoalquilfenoles etoxilados.

En una forma de realización particular de la invención, los tensioactivos utilizados en el procedimiento de la presente invención comprenden menos del 20% en peso, especialmente no más del 10% en peso, de tensioactivos no iónicos, en base a la cantidad total de tensioactivos utilizados en el procedimiento de la presente invención, y especialmente no comprenden ningún tensioactivo no iónico. En otra forma de realización de la invención, los tensioactivos utilizados en el procedimiento de la presente invención comprenden al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo no iónico, siendo la proporción de tensioactivos aniónicos a tensioactivos no iónicos normalmente en el intervalo de 0,5:1 a 10:1, en particular de 1:1 a 5:1.

Preferentemente, el tensioactivo se usará en tal cantidad que la cantidad de tensioactivo esté en el intervalo de 0,2% a 5% en peso, especialmente en el intervalo de 0,5% a 3% en peso, en base a los monómeros M a polimerizar.

El medio de reacción acuoso en la polimerización puede, en principio, comprender también cantidades menores ($\leq 5\%$ en peso) de disolventes orgánicos solubles en agua, por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etc. Preferentemente, sin embargo, el procedimiento de la invención se lleva a cabo en ausencia de tales disolventes.

Con frecuencia resulta ventajoso que la dispersión acuosa de polímeros obtenida al completarse la polimerización de los monómeros M se someta a un postratamiento para reducir el contenido residual de monómeros. Este postratamiento se efectúa ya sea químicamente, por ejemplo, completando la reacción de polimerización mediante un sistema iniciador de radicales libres más eficaz (conocido como pospolimerización), y/o físicamente, por ejemplo, separando la dispersión acuosa de polímeros con vapor o gas inerte. Los procedimientos químicos y físicos correspondientes son familiares para los expertos en la materia - ver, por ejemplo, los documentos EP-A771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y DE-A 19847115. La combinación de tratamiento posterior químico y físico tiene la ventaja de que elimina no sólo los monómeros no convertidos etilénicamente insaturados, sino también otros componentes orgánicos volátiles (COV) disruptivos de la dispersión acuosa de polímeros.

El látex polimérico que se obtiene por el procedimiento de la invención se caracteriza por mostrar un comportamiento de hinchazón característico en medios acuosos alcalinos, es decir, las partículas poliméricas del látex se hinchan hasta cierto grado pero no se disuelven en medios acuosos alcalinos. El grado de hinchazón puede determinarse determinando el diámetro promedio de la partícula Z de una dilución acuosa del látex a pH 8 y 22°C y compararlo con el diámetro promedio Z de partícula de una dilución acuosa del látex a pH 12 y 22°C, donde la concentración de polímero de la sonda que tiene pH 8 y la de la sonda que tiene pH 12 son la misma, por ejemplo, el 0,01% en peso, asegurando por lo general también la misma concentración (por ejemplo, el 0,1% en peso) de un emulsionante no iónico, por ejemplo un alcohol etoxilado C16/C18 (grado de etoxilación de 18), como se describe a continuación. En otras palabras, el grado de hinchazón es la relación entre el diámetro promedio Z de las partículas determinado a pH 12 y el diámetro promedio Z de las partículas determinado a pH 8.

El diámetro promedio de las partículas a que se hace referencia aquí se refiere al diámetro promedio Z de las partículas determinado por medio de espectroscopia de correlación de fotones (PCS), también conocida como dispersión cuasielástica de la luz (QELS) o dispersión dinámica de la luz (DLS). El procedimiento de medición se describe en la norma ISO 13321:1996. La determinación se puede llevar a cabo utilizando un HPPS (Medidor de Partículas de Alto Rendimiento). Para ello, se diluirá una muestra de la dispersión acuosa del polímero y se analizará la dilución. En el contexto de la DLS, la dilución acuosa puede tener una concentración de polímero en el intervalo de 0,001 a 0,5% en peso, dependiendo del tamaño de las partículas. Para la mayoría de los fines, una concentración adecuada será del 0,01% en peso. Sin embargo, pueden utilizarse concentraciones más altas o más bajas para lograr una relación óptima señal/ruido. La dilución puede lograrse mediante la adición de la dispersión del polímero en agua o en una solución acuosa de un tensioactivo para evitar la floculación. Por lo general, la dilución se realiza utilizando como diluyente una solución acuosa al 0,1% en peso de un emulsionante no iónico, por ejemplo, un alcohol etoxilado C16/C18 (grado de etoxilación de 18). Configuración de la medición: HPPS de Malvern, automatizado, con cubeta de flujo continuo y automuestreador Gilson. Parámetros: temperatura de medición 22,0°C; tiempo de medición 120 segundos (6 ciclos de 20 s cada uno); ángulo de dispersión 173°; longitud de onda del láser 633 nm (HeNe); índice de refracción del medio 1,332 (acuoso); viscosidad 0,9546 mPa·s. La medición da un valor medio del análisis acumulativo (media de los ajustes), es decir, la media Z. La "media de los ajustes" es un diámetro de partícula promedio, ponderado por la intensidad en nm, que corresponde al diámetro de partícula promedio en volumen o al promedio en masa.

El grado de hinchazón, es decir, la relación entre el diámetro Z promedio de las partículas a pH 12 y 22°C y el diámetro promedio Z de las partículas a pH 8 y 22°C, no superará en general un valor de 2,0, en particular 1,8. Esta relación de hinchazón es frecuentemente de al menos 1,2 (hinchazón del 20 %), preferentemente de al menos 1,25 (hinchazón del 25 %) especialmente de al menos 1,3 (hinchazón del 30 %). En particular, el grado de hinchazón está

en el intervalo de 1,1 a 1,8, especialmente en el intervalo de 1,3 a 1,7, determinado por la dispersión dinámica de la luz de una dilución acuosa de 0,001 a 0,5% en peso del látex en el pH respectivo.

Las partículas poliméricas del látex polimérico acuoso obtenibles por el procedimiento de la invención tienen frecuentemente un diámetro promedio Z de partícula de un máximo de 500 nm, en particular de un máximo de 300 nm, por ejemplo en el intervalo de 50 a 500 nm, en particular en el intervalo de 70 a 300 nm y especialmente en el intervalo de 80 a 250 nm, determinado por la dispersión dinámica de la luz de una dilución acuosa del látex a pH 8 y 22°C.

Es evidente que la composición media de las partículas de polímero del látex polimérico obtenibles por el procedimiento de la invención es esencialmente la misma que la composición de monómeros M, es decir, el látex polimérico contiene los monómeros M en forma polimerizada en las cantidades relativas dadas para la composición de monómeros M.

El polímero contenido en el látex de polímero suele mostrar una transición vítrea. Para el propósito de la invención, la temperatura de transición vítrea está preferentemente en el intervalo de -20°C a +90°C, en particular de 0 a 85°C y especialmente en el intervalo de 10 a 85°C. La temperatura de transición vítrea se refiere a la temperatura de transición vítrea determinada por el procedimiento DSC (calorimetría diferencial de barrido) según la norma DIN 53765:1994-03 o ISO 11357-2, temperatura de punto medio, a una velocidad de calentamiento de 20K/min y con preparación de la muestra preferentemente según la norma DIN EN ISO 16805:2005.

La temperatura de transición vítrea de las partículas de látex polimérico está regida por la composición del monómero y, por lo tanto, por la composición de los monómeros M a polimerizar. Por lo tanto, eligiendo cantidades adecuadas de monómeros M41, M2 y M3 se puede ajustar la temperatura de transición vítrea del polímero. Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123) y según la Ullmann's Encyclopadie der technischen Chemie [Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial] (vol. 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), la siguiente es una buena aproximación de la temperatura de transición vítrea de no más de copolímeros ligeramente reticulados:

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

donde $x_1, x_2, \dots, x_n$ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_{g1}, T_{g2}, \dots, T_{gn}$ son las temperaturas de transición vítrea en grados Kelvin de los polímeros sintetizados a partir de sólo uno de los monómeros 1, 2, ..., n a la vez. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y están listados, por ejemplo, en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 5ª ed., vol. A21, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros son, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, New York 1966, 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1989.

Las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas de acuerdo con la invención suelen tener un contenido de sólidos poliméricos en el intervalo del 10% al 70% en peso, frecuentemente del 20% al 65% en peso y a menudo del 30% al 60% en peso, en cada caso en base al peso total de la dispersión polimérica acuosa.

Como se ha señalado anteriormente, el látex polimérico de la presente invención puede utilizarse en composiciones de revestimientos a base de agua como aglutinante o co-aglutinante y como pigmento de dióxido de titanio. El polímero puede utilizarse como único aglutinante o puede combinarse con un aglutinante convencional, utilizado convencionalmente en composiciones de revestimiento acuosas que contienen un pigmento de dióxido de titanio.

Los aglutinantes convencionales pueden ser cualquier aglutinante que se utilice convencionalmente en composiciones de revestimiento acuosas. Los aglutinantes adecuados incluyen pero no están limitados a los látexes poliméricos, en particular los látexes poliméricos basados en los monómeros M41 mencionados anteriormente, en particular látexes de estireno acrílicos y látexes totalmente acrílicos, látexes basados en acetato de vinilo, dispersiones de poliuretano, dispersiones de poliéster, y similares. Los aglutinantes adecuados también pueden ser aglutinantes curables con ácido como los aglutinantes de aldehídos, por ejemplo, los grados Laropal® de BASF SE y las resinas de aminas, en particular los aglutinantes de formaldehído de melamina eterificada, como los grados Luwipal® de BASF, los aglutinantes de formaldehído de urea eterificada, como los grados Plastopal® de BASF, los aglutinantes curables térmicamente, por ejemplo, los aglutinantes que tienen grupos isocianato bloqueados, grupos carbodiimida y/o grupos epóxido, o los aglutinantes acuosos curables con UV. El tipo de aglutinante dependerá esencialmente del uso previsto y una persona experta apreciará fácilmente qué aglutinante convencional puede utilizarse para conseguir el propósito deseado.

Como se ha señalado anteriormente, el látex polimérico acuoso de la invención es capaz de formar espontáneamente un material compuesto de polímeros de partículas con pigmentos de dióxido de titanio. En este material compuesto de polímero, las partículas del látex polimérico y las partículas del pigmento de dióxido de titanio forman partículas compuestas que contienen tanto las partículas poliméricas del látex como las partículas del pigmento de dióxido de titanio. Se cree que en las partículas compuestas las partículas del polímero del látex se adsorben en la superficie de las partículas del pigmento de dióxido de titanio. Estas partículas están dispersas en la

fase acuosa del látex y así forman una dispersión acuosa que contiene partículas de polímero compuestas de partículas de dióxido de titanio y partículas de polímero del látex polimérico acuoso como se describe en la presente memoria.

5 La dispersión acuosa del compuesto polimérico puede prepararse simplemente mezclando polvo de pigmento de TiO_2 o una suspensión o pasta acuosa de pigmento de TiO_2 con el látex polimérico acuoso de la invención, preferentemente aplicando cizalla a la mezcla, por ejemplo, utilizando un disolvente convencionalmente utilizado para preparar pinturas a base de agua. También será posible preparar una suspensión o pasta acuosa de pigmento de TiO_2 y el látex polimérico acuoso de la invención, que es entonces incorporado a o mezclado con otro látex polimérico de la invención o con cualquier otro aglutinante de látex polimérico.

10 La dispersión acuosa del compuesto de polímeros también puede prepararse incorporando el látex polimérico acuoso de la invención como aglutinante o co-aglutinante en una formulación de base acuosa de una pintura, que ya contiene un pigmento de TiO_2 , por ejemplo, mezclando el látex polimérico acuoso de la invención con una formulación de pigmento que ya contiene otros aditivos convencionalmente utilizados en la formulación de la pintura.

15 A fin de estabilizar las partículas de pigmento de TiO_2 en la suspensión o pasta de pigmento acuosa, la mezcla puede realizarse opcionalmente en presencia de aditivos utilizados convencionalmente en suspensiones o pastas de pigmento acuosas, como dispersantes. Los dispersantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, polifosfatos como polifosfatos de sodio, polifosfatos de potasio o polifosfatos de amonio, sales de metales alcalinos y sales de amonio de copolímeros de ácido acrílico o copolímeros de anhídrido maleico, polifosfonatos, como el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato de sodio, y sales naftalenosulfónicas, especialmente sus sales de sodio.

20 La mezcla puede realizarse a una temperatura, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 60°C, y con frecuencia se realiza a temperatura ambiente, por ejemplo, en el intervalo de 15 a 35°C.

25 La concentración de polímero en el látex polimérico acuoso utilizado para preparar la dispersión acuosa del compuesto de polímero estará generalmente en el intervalo del 10% al 70% en peso, frecuentemente del 20% al 65% en peso y a menudo del 30% al 60% en peso, en cada caso en base al peso total del látex polimérico acuoso. La concentración de TiO_2 en la suspensión o pasta acuosa de pigmento de TiO_2 utilizada para preparar la dispersión acuosa del compuesto de polímero estará generalmente en el intervalo del 30% al 85% en peso, con frecuencia del 40% al 80% en peso y a menudo del 50% al 75% en peso, en cada caso en base al peso total de la suspensión o pasta acuosa de pigmento de TiO_2 .

30 El pigmento de dióxido de titanio utilizado para preparar la dispersión acuosa del compuesto polimérico puede ser cualquier pigmento de TiO_2 utilizado convencionalmente en composiciones de revestimiento, en particular en composiciones acuosas de revestimiento. A menudo, se utiliza un pigmento de TiO_2 en el que las partículas de TiO_2 se encuentran preferentemente en forma de rutilo.

35 Preferentemente, el látex polimérico acuoso y la suspensión o pasta acuosa de pigmento de TiO_2 o la formulación de base se utilizan en tales cantidades que la relación entre el polímero y el dióxido de titanio se encuentra en el intervalo de 0,1:1 a 5:1, en particular de 0,2:1 a 5:1 y especialmente de 0,5:1 a 5:1 o de 0,8:1 a 5:1.

Preferentemente la mezcla se realiza a un pH en el intervalo de pH 6 a pH 10.

La formación de las partículas compuestas puede requerir cierto tiempo, dependiendo de la cizalladura aplicada, la temperatura y las concentraciones relativas de TiO_2 y polímero. Sin embargo, una persona capacitada puede encontrar fácilmente las condiciones adecuadas por la rutina.

40 La invención también se refiere a composiciones acuosas de revestimiento que contienen el látex polimérico acuoso de la presente invención y un pigmento de dióxido de titanio.

45 En las composiciones acuosas de revestimiento (pinturas acuosas) el látex polimérico de la presente invención puede actuar como aglutinante o como co-aglutinante, es decir, el látex polimérico puede proporcionar el único polímero aglutinante en la composición de revestimiento o la composición de revestimiento puede contener uno o más polímeros adicionales, que actúan como aglutinante, es decir, polímeros, que se utilizan convencionalmente como aglutinantes en composiciones acuosas de revestimiento, por ejemplo, los aglutinantes convencionales mencionados anteriormente.

50 Además del látex polimérico de la presente invención y un pigmento de dióxido de titanio y el aglutinante convencional opcional, las composiciones acuosas de revestimiento pueden contener uno o más pigmentos diferentes del pigmento de TiO_2 y/o cargas.

55 Los pigmentos adecuados diferentes del pigmento de TiO_2 son, por ejemplo, los pigmentos inorgánicos blancos como sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, litopón (sulfuro de zinc + sulfato de bario), o pigmentos coloreados, por ejemplo, óxidos de hierro, negro de carbono, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de Prusia o verde de París. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas en emulsión de la invención también

pueden comprender pigmentos de color orgánicos, por ejemplo, sepia, gamboge, marrón Cassel, rojo toluidina, rojo para, amarillo Hansa, índigo, azocolorantes, antraquinonoides y colorantes indigoides, y también dioxazina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de isoindolinona y pigmentos de complejos metálicos. También son adecuados los pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para mejorar la dispersión de la luz, como las dispersiones Ropaque® y AQACell®. También son adecuadas las marcas de Luconyl® de BASF SE, por ejemplo Luconyl® amarillo, Luconyl® marrón y Luconyl® rojo, especialmente las versiones transparentes.

Ejemplos de cargas adecuadas son los aluminosilicatos como los feldespatos, silicatos como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos de metales alcalinotérreos como el carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos de metales alcalinotérreos como el sulfato de calcio, el dióxido de silicio, etc. En las composiciones de revestimiento de la invención, se prefieren naturalmente las cargas finamente divididas. Las cargas pueden ser utilizadas en forma de componentes individuales. En la práctica, sin embargo, se ha comprobado que las mezclas de cargas son particularmente útiles, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Las pinturas brillantes generalmente comprenden sólo pequeñas cantidades de cargas muy finamente divididas, o no comprenden ninguna carga. Las cargas también incluyen agentes de mateado que perjudican considerablemente el brillo según se desee. Los agentes de mateado son generalmente transparentes y pueden ser orgánicos o inorgánicos. Ejemplos de agentes de mateado son los silicatos inorgánicos, por ejemplo las marcas Syloid® de W. R. Grace & Company y las marcas Acematt® de Evonik GmbH. Los agentes de mateado orgánicos se pueden obtener, por ejemplo, de BYK-Chemie GmbH bajo las marcas Ceraflour® y Ceramat®, y de Deuteron GmbH bajo la marca Deuteron MK®.

La proporción de los pigmentos y cargas en las composiciones de los revestimientos puede describirse de una manera conocida por sí misma a través de la concentración de volumen de pigmento (PVC). El PVC describe la proporción del volumen de pigmentos (V_P) y cargas (V_F) en relación con el volumen total, que consiste en los volúmenes de aglutinante (V_B), pigmentos (V_P) y cargas (V_F) en una película de revestimiento seca en porcentaje:

$$PVC = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B).$$

Los efectos inventivos de la dispersión de polímeros se manifiestan especialmente en el caso de las pinturas que contienen pigmentos que tienen un PVC de al menos 5, especialmente de al menos 10. Preferentemente, el PVC no superará un valor de 60, especialmente 30, y se encuentra específicamente en el intervalo de 5 a 60 o de 5 a 30. Sin embargo, los efectos inventivos de las dispersiones de polímeros también se manifiestan en los barnices que típicamente tienen un contenido de pigmento/carga por debajo del 5% en peso, en base al barniz, y correspondientemente tienen un PVC por debajo de 5.

En las configuraciones preferentes, las composiciones de revestimiento de la invención comprenden dióxido de titanio, preferentemente en forma de rutilo, en combinación con una o más cargas, por ejemplo tiza, talco o sus mezclas.

Las composiciones acuosas de revestimiento (pinturas acuosas) de la invención también pueden comprender auxiliares habituales. Los auxiliares habituales dependerán del tipo de revestimiento y del aglutinante de una manera conocida e incluyen, entre otros, los siguientes:

- agentes humectantes o dispersantes,
- auxiliares de formación de película,
- espesantes,
- agentes de nivelación,
- biocidas y
- antiespumantes,
- catalizadores de curado.

Los agentes humectantes o dispersantes son, por ejemplo, polifosfatos de sodio, polifosfatos de potasio o polifosfatos de amonio, sales de metales alcalinos y sales de amonio de copolímeros de ácido acrílico o copolímeros de anhídrido maleico, polifosfonatos, como 1-hidroxietano-1,1-difosfonato de sodio, y sales naftalenosulfónicas, especialmente sus sales de sodio.

Los auxiliares de formación de película adecuados son, por ejemplo, el Texanol® de Eastman Chemicals y los éteres y ésteres de glicol, disponibles en el mercado, por ejemplo, de BASF SE bajo los nombres de Solvenon® y Lusolvan®, y de Dowanol® bajo el nombre comercial de Dowanol®. La cantidad es preferentemente < 10% en peso y más preferentemente < 5% en peso, en base a la formulación general. La formulación también es posible completamente sin disolventes.

Los espesantes adecuados son, por ejemplo, los espesantes asociativos, como los espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante es generalmente inferior al 2,5% en peso y más preferentemente inferior al 1,5% en peso de espesante, y especialmente entre el 0,05% y el 1% en peso, en base al contenido en sólidos de la composición del revestimiento.

Podrán incluirse catalizadores de curado si la composición del revestimiento contiene un aglutinante curable, por ejemplo, un aglutinante curable con ácido, un aglutinante curable térmicamente o un aglutinante fotocurable como se ha descrito anteriormente. Los catalizadores de curado adecuados dependerán del tipo de aglutinante utilizado e incluirán en particular ácidos Brönstedt, sales metálicas, sales de amonio cuaternario y fotoiniciadores.

- 5 Otros ingredientes de la formulación de las pinturas al agua se describen detalladamente en M. Schwartz y R. Baumstark "Water-based Acrylates for Decorative Coatings", Curt R. Vincentz Verlag, Hanover, 2001, pág. 191-212 (ISBN 3-87870-726-6).

- 10 Las composiciones de revestimiento se producen de una manera conocida por sí misma, mezclando los componentes en aparatos de mezcla habituales para este fin. Se ha comprobado que es útil preparar una suspensión acuosa del pigmento de TiO_2 , y opcionalmente otros pigmentos y/o cargas, agua y cualquier auxiliar y sólo entonces mezclar el látex polimérico acuoso con la pasta de pigmento o la dispersión de pigmento. También ha sido comprobado que es útil preparar una suspensión acuosa o pasta del pigmento de TiO_2 y al menos una porción del látex polimérico de la invención y opcionalmente pigmentos y/o cargas adicionales, agua y opcionalmente auxiliares y entonces para mezclar la suspensión o pasta así obtenida con el látex polimérico acuoso adicional y
- 15 opcionalmente auxiliares adicionales.

Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse a los sustratos de manera habitual, por ejemplo, pintando, pulverizando, sumergiendo, mediante rodillos, revestimiento mediante barras.

- 20 En este caso, el revestimiento de los sustratos se efectúa de tal manera que el sustrato se reviste primero con una formulación de revestimiento acuoso de la invención y luego el revestimiento acuoso se somete a una etapa de secado, especialmente dentro del intervalo de temperaturas de ≥ -10 y $\leq 50^\circ\text{C}$, ventajosamente ≥ 5 y $\leq 40^\circ\text{C}$ y especialmente ventajosamente ≥ 10 y $\leq 35^\circ\text{C}$. Eventualmente, una etapa de curado puede realizarse después, si la composición del revestimiento contiene un aglutinante curable.

La invención se ilustrará con los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

25 1. Análisis

El contenido de sólidos se determinó secando una cantidad definida de la dispersión acuosa del polímero (unos 2 g) a peso constante en un crisol de aluminio de unos 5 cm de diámetro interno a 120°C en un armario de secado (unas 2 horas). Se realizaron dos mediciones separadas. El valor indicado en el ejemplo es la media de las dos mediciones.

- 30 El diámetro de las partículas del látex polimérico se determinó mediante la dispersión dinámica de la luz de una dispersión acuosa de polímero diluida con agua desionizada al 0,001 a 0,5% en peso a 22°C por medio de un separador de partículas de alto rendimiento (HPPS) de Malvern Instruments, Inglaterra. Lo que se reporta es el diámetro promedio Z acumulativo calculado a partir de la medida de la función de autocorrelación (Norma ISO 13321).

- 35 La temperatura de transición vítrea se determinó por el procedimiento DSC (Calorimetría diferencial de barrido, 20 K/min, medición del punto medio, DIN 53765:1994-03) mediante un instrumento DSC (serie Q 2000 de los instrumentos TA).

2. Materiales de partida

Solución emulsionante 1: 15% en peso de solución acuosa de dodecilsulfato de sodio

Látex de semillas: 33% en peso de látex de poliestireno acuoso con un tamaño promedio de partículas en el intervalo de 10 - 50 nm

Una preparación del látex polimérico

40 Ejemplo comparativo 1 (dispersión CD1)

- Un recipiente de polimerización equipado con unidades de medición y control de la temperatura en circuito cerrado se cargó inicialmente a 20 a 25°C (temperatura ambiente) bajo una atmósfera de nitrógeno con 153,9 g de agua desionizada y 26,5 g de látex de semillas, y se calentó a 90°C mientras se agitaba. Al alcanzar esta temperatura, se
- 45 añadieron 2,6 g de alimento 2 y la mezcla se agitó a 90°C durante otros 5 min. Luego, mientras se mantenía la temperatura, se iniciaba simultáneamente la carga del alimento 1 y del resto del alimento 2. El alimento 1 se dosificó a una velocidad de alimentación constante en la reacción dentro de los 150 min. y el alimento 2 se dosificó a una velocidad de alimentación constante en el recipiente de reacción dentro de los 165 min, mientras se continuaba agitando y se mantenía la temperatura de 90°C . Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (116,2 g), se inició la carga del alimento 1A y se dosificó en paralelo al alimento 1 en el recipiente de reacción en un plazo de 125

min. Después de haber dosificado el alimento 2 completamente en el recipiente de reacción, se continuó la agitación a 90°C durante 15 min. Luego se añadió el alimento 3 y se continuó agitando a 90°C durante 5 min. Luego, la carga del alimento 4 y del alimento 5 se iniciaron simultáneamente y se dosificaron en el recipiente de reacción dentro de los 90 minutos manteniendo la temperatura de 90°C. A continuación se añadió el alimento 6, seguido de la adición de 27,5 g de agua. El látex polimérico obtenido fue enfriado a temperatura ambiente y filtrado a través de un filtro de 125 µm. De este modo se obtuvieron 996,6 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 50,5% y un pH de 7,9. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro medio de partícula de 114 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 132 nm.

5

Alimento 1 (emulsión de):

170,2 g agua desionizada

33,3 g solución emulsionante 1

12,5 g ácido acrílico

240,0 g estireno y

240,0 g n-butil acrilato

Alimento 1A (solución acuosa de):

7,5 g ácido metacrílico

22,5 g agua desionizada

Alimento 2 (solución homogénea de):

33,2 g agua desionizada y

2,5 g peroxodisulfato de sodio

15

Alimento 3

8,0 g 25% en peso de solución acuosa de amoníaco

Alimento 4

7,5 g Solución acuosa de hidroperóxido de tert-butilo al 10% en peso

20

Alimento 5

9,5 g 13,1% en peso de solución acuosa de bisulfito de acetona de sodio

Alimento 6

2,0 g 25% en peso de solución acuosa de amoníaco

Ejemplo 1 (dispersión D1)

La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 1, excepto en lo siguiente: Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (116,2 g) en el recipiente de reacción, se inició la carga del alimento 1A y se dosificó en el recipiente de reacción en el plazo de 1 min.

- 5 De este modo se obtuvieron unos 990 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 51,2% y un pH de 7,8. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro de partícula de 115 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 192 nm.

Ejemplo 2 (dispersión D2)

- 10 La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 1, excepto en lo siguiente: Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (116,2 g) en el recipiente de reacción, se inició la carga del alimento 1A y se dosificó en el recipiente de reacción en un plazo de 5 min.

- 15 De esta manera se obtuvieron unos 990 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 50,7% y un pH de 7,9. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro de partícula de 113 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 186 nm.

Ejemplo 3 (dispersión D3)

- 20 La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 1, excepto en lo siguiente: Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (116,2 g) en el recipiente de reacción, se dosificó el 50% del alimento 1A en el recipiente de reacción en 3 min. Después de haber dosificado el 28,7% del alimento 1 en el recipiente de reacción, el resto del alimento 1A se dosificó en el recipiente de reacción en 2 min.

De esta manera se obtuvieron unos 990 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 50,8% y un pH de 8,2. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro de partícula de 113 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 178 nm.

Ejemplo 4 (dispersión D4)

- 30 La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 1, excepto en lo siguiente: Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (116,2 g) en el recipiente de reacción, se dosificó un tercio del alimento 1A en el recipiente de reacción en 2 min. Después de haber dosificado el 28,7% del alimento 1 en el recipiente de reacción, se dosificó un tercio más del alimento 1A en el recipiente de reacción en un plazo de 2 min. Después de haber dosificado el 40% del alimento 1 en el recipiente de reacción, el último tercio del alimento 1A se dosificó en el recipiente de reacción en 1 min.

- 35 De este modo se obtuvieron unos 990 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 51,6% y un pH de 8,1. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro de partícula de 112 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 169 nm.

Ejemplo 5 (dispersión D5)

- 40 La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 1, excepto en lo siguiente: Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (116,2 g) en el recipiente de reacción, se dosificó el 25% del alimento 1A en el recipiente de reacción en 2 min. Después de haber dosificado el 28,7% del alimento 1 en el recipiente de reacción, se dosificó otro 25% del alimento 1A en el recipiente de reacción en 1 min. Después de haber dosificado el 40% del alimento 1 en el recipiente de reacción, el 25% adicional del alimento 1A se dosificó en el recipiente de reacción dentro de 1 min. Después de haber dosificado el 50,7% del alimento 1 en el recipiente de reacción, otro 25% del alimento 1A se dosificó en el recipiente de reacción dentro de 1 min.

- 45 De este modo se obtuvieron unos 990 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 50,4% y un pH de 8,2. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro de partícula de 111 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 165 nm.

Ejemplo 6 (dispersión D6)

- 50 La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 1, excepto en lo siguiente: Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (116,2 g) en el recipiente de reacción, se dosificó el 20% del alimento 1A en el recipiente de reacción en 1 min. Después de haber dosificado el 28,7% del alimento 1 en el recipiente de reacción, se dosificó otro 20% del alimento 1A en el recipiente de reacción en el plazo de 1 min. Después de haber dosificado el 40% del alimento 1 en el recipiente de reacción, el 20% adicional del alimento 1A se dosificó en el

recipiente de reacción dentro de 1 min. Después de haber dosificado el 50.7% del alimento 1 en el recipiente de reacción, se dosificó el 20% adicional del alimento 1A en el recipiente de reacción dentro de 1 min. Después de haber dosificado el 61,3% del alimento 1 en el recipiente de reacción, se dosificó el 20% adicional del alimento 1A en el recipiente de reacción dentro de 1 min.

- 5 De este modo se obtuvieron unos 990 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 52,2% y un pH de 8,2. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro de partícula de 111 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 158 nm.

Ejemplo 7 (dispersión D7)

- 10 Un recipiente de polimerización equipado con unidades de medición y control de la temperatura en circuito cerrado se cargó inicialmente a una temperatura de 20 a 25°C (temperatura ambiente) bajo una atmósfera de nitrógeno con 368,7 g de agua desionizada, 2,5 g de amoníaco acuoso al 25% en peso y 37,2 g de látex de semillas, y se calentó a 85°C mientras se agitaba. Al alcanzar esta temperatura, se añadieron 43,8 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7% en peso y se agitó la mezcla a 85°C durante otros 5 min. A continuación, mientras se mantenía la temperatura, se inició la carga del alimento 1 y se dosificó a una velocidad de alimentación constante en la reacción dentro de 120 min., mientras se continuaba la agitación y se mantenía la temperatura de 85°C. Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1, se inició la carga del alimento 1A y se dosificó en el recipiente de reacción en 3 min. Después de haber dosificado completamente el alimento 1 en el recipiente de reacción, se añadieron 30,2 g de agua y se continuó agitando a 85°C durante 30 min. A continuación, se iniciaron simultáneamente la carga del alimento 2 y del alimento 3 y se dosificaron en el recipiente de reacción en un plazo de 60 minutos, manteniendo la temperatura de 85°C. A continuación se añadieron 24,4 g de agua. El látex polimérico obtenido fue enfriado a temperatura ambiente, se añadieron 1,23 g de biocida acuoso y el látex se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimento 1 (emulsión de):

181,5 g	agua desionizada
81,9 g	solución emulsionante 1
98,3 g	acrilato de 2-hidroxietilo
73,6 g	metacrilato de metilo
357,9 g	estireno y
79,9 g	n-butil acrilato

25

Alimento 1A (solución acuosa de):

4,3 g	ácido metacrílico
12,9 g	agua desionizada

Alimento 2

6,1 g 10% en peso de solución acuosa de terc. butyl hydroperoxide

30

Alimento 3

7,0 g 13,1% en peso de solución acuosa de bisulfito de acetona de sodio

De este modo se obtuvieron unos 1400 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 45,9% y un pH de 2,6. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro de partícula de 116 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz.

Ejemplo 8 (dispersión D8)

La polimerización se llevó a cabo según el protocolo del ejemplo 7, salvo lo siguiente: el recipiente de polimerización se cargó inicialmente con 356,0 g de agua desionizada, 2,5 g de amoníaco acuoso al 25% en peso y 37,2 g de látex de semillas.

- 5 Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (116,2 g) en el recipiente de reacción, se inició la carga del alimento 1A y se dosificó en el recipiente de reacción en 5 min.

El alimento 1 y el alimento 1A tenían las siguientes composiciones:

Alimento 1 (emulsión de):

179,5 g	agua desionizada
81,9 g	solución emulsionante 1
98,3 g	acrilato de 2-hidroxietilo
73,6 g	metacrilato de metilo
353,0 g	estireno y
79,9 g	n-butil acrilato

10

Alimento 1A (solución acuosa de):

9,2 g	ácido metacrílico
27,6 g	agua desionizada

De este modo se obtuvieron unos 1400 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 45,9% y un pH de 2,6. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro de partícula de 117 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz.

Ejemplo comparativo 2 (dispersión CD2)

- 15 La polimerización se realizó según el protocolo del ejemplo 7, excepto en lo siguiente. El alimento 1 y el alimento 1A se combinaron en un solo alimento y se dosificaron en la reacción de polimerización en un plazo de 120 minutos.

De este modo se obtuvieron unos 1400 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 45,9% y un pH de 2,6. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro de partícula de 115 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz.

Ejemplo comparativo 3 (dispersión CD3)

- 20 Un recipiente de polimerización equipado con unidades de medición y control de la temperatura en circuito cerrado se cargó inicialmente a 20 a 25°C (temperatura ambiente) bajo una atmósfera de nitrógeno con 156,4 g de agua desionizada y 9,1 g de látex de semillas, y se calentó a 90°C mientras se agitaba. Una vez alcanzada esta temperatura, se añadieron 2,6 g de alimento 2 y se agitó la mezcla a 90°C durante otros 5 min. Luego, manteniendo la temperatura, se inició la carga del alimento 1, el alimento 1A y el alimento 1B simultáneamente y se inició la carga del resto del alimento 2 y se dosificó a una velocidad de alimentación constante en el recipiente de reacción dentro en 120 min, mientras se continuaba agitando y se mantenía la temperatura de 90°C. Después de haber dosificado los alimentos completamente en el recipiente de reacción, la agitación a 90°C se continuó durante 20 min. Luego, se inició simultáneamente la carga de los alimentos 3 y 4 y se dosificaron en el recipiente de reacción dentro de 60 minutos mientras se mantenía la temperatura de 90°C. El látex polimérico obtenido fue enfriado a temperatura ambiente y filtrado a través de un filtro de 125 µm. De este modo, se obtuvieron 997 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 51,4% y un pH de 7,4. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro medio de partícula de 159 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión del polímero acuoso diluido a pH 12 era de 186 nm.

35

Alimento 1 (emulsión de):

195,4 g agua desionizada
33,3 g solución emulsionante 1
6,5 g ácido acrílico
277,8 g metacrilato de metilo y
211,8 g acrilato de 2-etilhexilo

Alimento 1A:

7,5 g ácido metacrílico

Alimento 1B:

22,0 g agua desionizada

5

Alimento 2 (solución homogénea de):

8,6 g Solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7% en peso

Alimento 3

7,5 g Solución acuosa de hidroperóxido de tert-butilo al 10% en peso

10

Alimento 4

3,8 g 13,1% en peso de solución acuosa de bisulfito de acetona de sodio

7,3 g agua desionizada

Ejemplo 9 (dispersión D9)

La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 3, excepto en lo siguiente. Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (120,8 g), se inició la carga del alimento 1A y el alimento 1B simultáneamente y se dosificaron en el recipiente de reacción en 5 min.

15 De este modo se obtuvieron 997 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 51,3% y un pH de 7,4. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro medio de partícula de 157 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión del polímero acuoso diluido a pH 12 era de 226 nm.

Ejemplo 10 (dispersión D10)

20 La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 3, excepto en lo siguiente. Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (120,8 g), se inició simultáneamente la carga del alimento 1A y el alimento 1B y se dosificaron en el recipiente de reacción en 5 min. El alimento 5 se dosificó en el recipiente de reacción en paralelo con el alimento 1 en un plazo de 120 min.

Alimento 5

18,0 g solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% en peso

25

De este modo se obtuvieron 997 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 50,1% y un pH de 7,3. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro medio de partícula de 163 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión del polímero acuoso diluido a pH 12 era de 211 nm.

5 Ejemplo 11 (dispersión D11)

La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 3, excepto en lo siguiente. Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (120,8 g), se inició simultáneamente la carga del alimento 1A y el alimento 6 y se dosificaron en el recipiente de reacción en 5 min.

Alimento 6

18,0 g acrilato de 2-etilhexilo

1,3 g tioglicolato de 2-etilhexilo

- 10 De este modo se obtuvieron 1003 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 51,1% y un pH de 7,4. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro medio de partícula de 159 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 203 nm.

Ejemplo 12 (dispersión D12)

- 15 La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 3, excepto en lo siguiente. Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (120,8 g), se inició simultáneamente la carga del alimento 1A y el alimento 7 y se dosificaron en el recipiente de reacción en 5 min. En lugar de 9,1 g de látex de semillas, se utilizaron 21,83 g de látex de semillas.

Alimento 7

12,0 g acrilato de 2-etilhexilo

2,0 g ácido metacrílico

1,3 g tioglicolato de 2-etilhexilo

- 20 De este modo se obtuvieron 1015 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 51,4% y un pH de 7,3. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro medio de partícula de 130 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 167 nm.

Ejemplo 13 (dispersión D13)

- 25 La polimerización se realizó mediante el protocolo del ejemplo comparativo 3, excepto en lo siguiente. Después de haber dosificado el 16,7% del alimento 1 (120,8 g), se inició simultáneamente la carga del alimento 1A y el alimento 8 y se dosificaron en el recipiente de reacción en 5 min.

Alimento 8

12,5 g n-butil acrilato

12,5 g estireno

- 30 De este modo se obtuvieron 1025 g de un látex polimérico acuoso, que tenía un contenido sólido de 50,9% y un pH de 7,5. La dispersión de polímero acuoso diluido con agua desionizada tenía un diámetro medio de partícula de 158 nm, determinado por medio de la dispersión dinámica de la luz. El diámetro de la partícula de la dispersión de polímero acuoso diluido a pH 12 era de 197 nm.

B Preparación de un compuesto acuoso de látex y pigmento (procedimiento general)

B.1: preparación de compuestos a partir de las dispersiones poliméricas CD1, CD3, D1 - D6 y D9 - D13

- 35 Se preparó una suspensión acuosa de TiO₂ mezclando 70 partes en peso de un pigmento comercial de TiO₂ (Kronos® 2190) con una solución acuosa de 0,35 partes en peso de un dispersante comercial (copolímero de ácido carboxílico: Dispex® CX4320 de BASF SE) en 29,65 partes en peso de agua y tratando la mezcla con un disolvente (Dispermat CA20 M-1, 2007 con disco disolvente de 4 cm - VMA Getzmann) a 1200-1500 rpm durante 15 minutos.

Para preparar el material compuesto, se mezclaron 20 partes en peso de la suspensión acuosa de TiO_2 con 10,24 partes en peso de un látex polimérico (50% por peso) como se describe aquí, de tal manera que la mezcla contenía alrededor de un 37% en peso de polímero, en base al 100% de pigmento de TiO_2 . La mezcla se trató con el disolvente anterior a 800-1000 rpm durante 15 min. Posteriormente, el pH se ajustó a un pH de 8,5.

5 B.2: preparación de compuestos a partir de dispersiones poliméricas CD2 y D7 - D8

Se cargaron 71,1 g del látex polimérico en un recipiente de plástico de 0,5 l (diámetro 80 mm). Se añadieron 27,4 g de un pigmento comercial de TiO_2 (Kronos® 2190) con agitación. A continuación se añadieron 1,3 g de un polímero dispersante de pigmentos comercial (Disperbyk® 190 de Byk Chemie GmbH) y 0,2 g de un antiespumante comercial (Hydropalat WE 3240 de BASF SE) y el pH de la mezcla resultante se ajustó mediante la adición de 2-amino-2-metilpropanol a pH 8,5. A esta mezcla se le añadieron 320 g de perlas de molienda (vidrio sódico-cálcico, de 3 mm de diámetro) y la mezcla se agitó durante 20 min, mediante un disco de teflón (de 60 mm de diámetro) con una velocidad circunferencial de 7 m/s. A continuación se filtraron las perlas de molienda.

C Investigación de las dispersiones acuosas compuestas de polímeros por ultracentrifugado analítico

Antes de realizar las mediciones de los compuestos, éstos se dejaron durante al menos 24 h a 22°C.

Las dispersiones compuestas de polímeros acuosos preparadas por el protocolo descrito en el punto B se diluyeron con agua (pH 8,5) hasta una concentración de polímeros de 1 g/l. Las dispersiones diluidas se analizaron en una ultracentrifugadora tipo Beckman Optima XL-I (Beckman Instruments, Palo Alto, EE.UU.) con detección de interferencias ópticas (675 nm) utilizando un rotor AN 50 Ti® con 8 celdas de medición. El procedimiento de medición permite registrar el cambio del perfil de concentración radial de las partículas que difieren en su sedimentación durante todo el período de medición. La detección in situ de la sedimentación de partículas en el campo centrífugo permite una separación óptima de las partículas de pigmento y polímero libre del látex (partículas de látex libre) y también la medición directa de la concentración de las partículas de látex libre. Típicamente a unas 8000 rpm las partículas de látex libre forman un frente que se sedimenta hacia el fondo de la celda de medición. La sedimentación puede ser detectada por la detección de interferencias ópticas como un desplazamiento de una franja. El desplazamiento de las franjas es proporcional al incremento del índice de refracción específico del polímero y a la concentración absoluta de las partículas de látex. El incremento del índice de refracción específico del polímero se había determinado previamente mediante la medición de un control del látex sin pigmento.

Las dispersiones acuosas diluidas compuestas de polímeros fueron centrifugadas a < 3000 rpm durante 10 minutos. De esta manera, se separaron las partículas de TiO_2 que se sedimentaban rápidamente y, si estaban presentes, las partículas compuestas de polímero y pigmento, de las partículas de látex libres. Luego la velocidad de rotación se incrementó hasta unas 8000 rpm para analizar las partículas de látex libres. La cantidad relativa de látex libre así determinada se resume en la tabla 1. La cantidad relativa de látex libre se resta del 100 % para determinar la cantidad de látex ligado en las partículas compuestas de polímero. Como control, el látex respectivo se diluyó con agua (pH 8,5) hasta una concentración de polímero de 1 g/l, y se analizó en paralelo en una de las celdas de medición.

Tabla 1:

Látex polimérico	Látex libre [% por peso]	Látex unido en compuesto [% en peso] ¹⁾
D1	39	61
CD1	85	15
D7	62	38
D8	51	49
CD2	93	7
CD3	72	28
D9	18	82
D10	18	82

Látex polimérico	Látex libre [% por peso]	Látex unido en compuesto [% en peso] ¹⁾
D11	59	41
D12	61	39
D13	40	60
1) calculado a partir de látex libre		

D Preparación de un barniz curable al ácido

Barniz LV8

- 5 a) Se cargaron 71,1 g del látex polimérico D8 del ejemplo 8 en un recipiente de plástico de 0,5 l (diámetro 80 mm). 27,4 g de un pigmento comercial de TiO₂ (Kronos® 2190) se añadieron con agitación. A continuación se añadieron 1,3 g de un polímero dispersante de pigmentos comercial (Disperbyk® 190 de Byk Chemie GmbH) y 0,2 g de un antiespumante comercial (Hydropalat WE 3240 de BASF SE) y el pH de la mezcla resultante se ajustó mediante la adición de 2-amino-2-metilpropanol a pH 8,5. A esta mezcla se le añadieron 320 g de perlas de molienda (vidrio sódico-cálcico, de 3 mm de diámetro) y la mezcla se agitó durante 20 min, mediante un disco de teflón (de 60 mm de diámetro) con una velocidad circunferencial de 7 m/s. A continuación se filtraron las perlas de molienda.
- 10 b) Se añadieron 16,1 g del látex polimérico D8 a 65,9 g de la dispersión del paso a). A continuación se añadieron 17,9 g de una resina comercial acuosa de melamina formaldehído, parcialmente eterificada con metanol y etanol, con un contenido de sólidos del 80% en peso, y el pH de la mezcla resultante se ajustó mediante la adición de 2-amino-2-metilpropanol a un pH de 8,0. Inmediatamente antes de su uso, la mezcla se acidificó hasta un pH de 4,0 mediante la adición de 2,0 g de una solución acuosa de ácido p-tolueno sulfónico.
- 15

Barniz LV7

El barniz LCV7 se preparó por analogía al barniz LV8 utilizando las mismas cantidades de látex polimérico D7 del ejemplo 7 en los pasos a) y b) del protocolo.

20 Barniz LCV2

El barniz LCV2 se preparó por analogía al barniz LV8 utilizando las mismas cantidades de látex polimérico CD2 del ejemplo comparativo 2 en los pasos a) y b) del protocolo.

Prueba de la relación de contraste

- 25 Los barnices curables al ácido LV7, LV8 y LCV2 se probaron en cuanto a su relación de contraste en lámina Leneta con partes en blanco y negro (tarjeta de opacidad Leneta) mediante el siguiente protocolo. Inmediatamente después de la adición de ácido p-tolueno sulfónico, el barniz se revistió por medio de un aplicador de rasqueta con una película húmeda de 40 µm de espesor en la lámina Leneta. Luego, la lámina recubierta se secó físicamente durante 1 h a temperatura ambiente, seguido de un curado durante 180 s a 160°C en un horno de secado.

- 30 La relación de contraste (Rb/Rw) se determinó espectrofotométricamente como la relación entre la luz reflejada del revestimiento sobre las porciones negras (Rb) y las porciones blancas (Rw) de la tarjeta expresada como un porcentaje. La relación de contraste indica la capacidad del revestimiento para ocultar la superficie negra y, por lo tanto, indica el poder de ocultación del revestimiento.

El barniz LV7 basado en la dispersión de polímeros D7 mostró una relación de contraste del 84%.

El barniz LV8 basado en la dispersión de polímeros D8 mostró una relación de contraste del 85%.

- 35 El barniz LCV2 basado en la dispersión de polímeros CD2 sólo mostró una relación de contraste del 79%.

E Preparación de la pintura para el revestimiento de la pared exterior

Se preparó una pintura para el revestimiento de la pared exterior mezclando los siguientes ingredientes en el orden indicado:

192 g	agua desionizada
3 g	espesante de hidroxietilcelulosa
2 g	amoníaco acuoso (25%)
2 g	dispersante 1 (ácido poliacrílico)
3 g	dispersante 2 (polifosfato de sodio)
2 g	conservante 1 (concentrado de CMI/MI y (etilendioxi)dimetanol)
10 g	conservante 2 (concentrado de terbutrina, carbendazima y piritiona de zinc)
2 g	antiespumante (basado en hidrocarburos)
10 g	propilenglicol
10 g	butil diglicol
5 g	Texanol
190 g	pigmento de TiO ₂
190 g	carga a base de carbonato de calcio (5 µm)
50 g	carga de talco
320 g	látex polimérico (50% del peso)
2 g	antiespumante (basado en hidrocarburos)
16 g	espesante con comportamiento de reología newtoniana basado en poliéter

El contenido total de sólidos de la pintura era del 58% en peso, el PVC era del 47%.

- 5 La opacidad, respectivamente el poder de ocultación, refleja la capacidad de un revestimiento para cubrir un sustrato. Puede ser cuantificada por las mediciones de la tasa de dispersión. Estas mediciones se realizan aplicando diferentes espesores de película mediante una barra de reducción, es decir, una rasqueta (por ejemplo, 150, 200, 220 y 250 micrómetros húmeda) sobre un papel de contraste definido, por ejemplo, una lámina Leneta con zonas en blanco y negro y la posterior medición de las relaciones de contraste. A continuación se interpolan los valores para obtener el denominado índice de dispersión, que es el recíproco del volumen de la pintura por superficie [m²/l] (inverso al grosor de la película) que se requiere para cubrir un sustrato con una relación de contraste determinada, por ejemplo, el 98% para una pintura de ocultación de clase II según la norma ISO DIN 13300.
- 10 La pintura basada en el látex polimérico CD1 del ejemplo comparativo 1 mostró un índice de dispersión de 7,1 mientras que la pintura basada en el látex polimérico D2 del ejemplo 2 mostró un índice de dispersión de 7,5.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un látex polimérico acuoso mediante la polimerización de una composición de monómeros M por una polimerización de emulsión radical, donde la composición de monómeros M consiste en

a) Del 80 al 99,95% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M, de los monómeros M1 insaturados etilénicamente, que se seleccionan a partir de mezclas de

- al menos un monómero M1a, seleccionado de ésteres de C_1 - C_{20} -alquilo del ácido acrílico y de ésteres de alquilo- C_5 - C_{20} del ácido metacrílico; y
- al menos un monómero M1b, seleccionado de monómeros vinilaromáticos, y ésteres de alquilo- C_1 - C_4 del ácido metacrílico y sus mezclas;

b) Del 0,05 al 5% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M, de uno o más monómeros M2 insaturados monoetilenicamente, que se seleccionan de ácidos monocarboxílicos insaturados monoetilenicamente que tienen de 3 a 6 átomos de carbono y de ácidos dicarboxílicos insaturados monoetilenicamente que tienen de 4 a 6 átomos de carbono;

c) Del 0 al 20% en peso de monómeros M3 no iónicos, que son diferentes de los monómeros M1;

en el que al menos el 95% de la composición de monómero M que va a ser polimerizado se dosifica durante un período P en la reacción de polimerización en condiciones de polimerización, en el que durante al menos un período P(n) dentro de dicho período P la cantidad relativa de monómeros M2, que se dosifica en la reacción de polimerización durante los períodos P(n), respecto a la cantidad total de la composición de monómero M, que se dosifica en la reacción de polimerización durante dicho período P(n), es al menos un 1% en peso mayor que la cantidad relativa de los monómeros M2, que se dosifican en la reacción de polimerización fuera de cada uno de dichos períodos P(n), respecto a la cantidad total de la composición del monómero M, que se dosifica en la reacción de polimerización fuera de cada uno de dichos períodos P(n), en el que el primer período P(n) comienza en un punto del tiempo t(s) y el último período P(n) termina en un punto del tiempo t(e),

en el que t(s) está en un punto del tiempo, donde al menos el 10% de la cantidad total de la composición de monómeros M a polimerizar se ha dosificado en la reacción de polimerización y donde t(e) se encuentra en un punto de tiempo, donde como máximo el 90% de la cantidad total de la composición de monómeros M a polimerizar se ha dosificado en la reacción de polimerización.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que durante cada uno de dicho(s) período(s) P(n) la proporción de monómeros M2 con respecto a la cantidad total de monómeros M1 + M3 se incrementa de menos de 0,04:1 a más de 0,04:1 y se reduce a menos de 0,04:1 al final de cada uno de dicho(s) período(s) P(n).

3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene al menos una de las siguientes características i), ii) o iii):

i) la cantidad total de monómeros M2 añadidos durante el al menos un período P(n) a la reacción de polimerización es de al menos el 20% de los monómeros M2 contenidos en la composición de monómeros M;

ii) la cantidad relativa de monómeros M2 añadidos durante todos los períodos P(n) a la reacción de polimerización es de 0,1 a 3% en peso, en particular de 0,2 a 2% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M;

iii) la cantidad total de monómeros M2 es de 0,2 a 5% en peso, en particular de 0,5 a 4% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros M.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene al menos una de las siguientes características iv), v) o vi):

iv) la relación entre la duración total de todos los períodos P(n) y la duración del período P es de 0,002:1 a 0,5:1;

v) el período P es de 0,5 h a 5 h;

vi) la duración total de todos los períodos P(n) es de 0,5 min a 1 h, en particular de 1 min a 45 min.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de monómeros M contiene al menos un monómero vinilaromático.

6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que al menos un monómero vinilaromático está presente en los monómeros, que se dosifican en la reacción de polimerización durante el al menos un período P(n).

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los monómeros M1a se seleccionan de los ésteres de alquilo- C_2 - C_{10} del ácido acrílico.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los monómeros M2 se seleccionan a partir de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los monómeros M3 se seleccionan a partir de hidroxialquilésteres de ácido acrílico, hidroxialquilésteres de ácido metacrílico y sus mezclas.
- 5 10. Látex polimérico acuoso, que se obtiene por un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el látex polimérico acuoso tiene las siguientes características a) y b):
- 10 a) a pH 12 y 22°C el látex polimérico acuoso muestra un diámetro promedio de partículas Z de 1,1 a 1,8 veces el diámetro promedio Z del látex polimérico a pH 8 y 22°C, determinado por dispersión dinámica de la luz de una dilución acuosa del látex de 0,001 a 0,5% en peso en el respectivo pH,
- 10 b) el látex polimérico acuoso muestra un diámetro promedio de partícula Z en el intervalo de 50 a 500 nm, determinado por dispersión dinámica de la luz de una dilución acuosa del látex de 0,001 a 0,5% en peso a pH 8 y 22°C.
11. Uso de un látex polimérico acuoso de la reivindicación 10 como aglutinante o co-aglutinante en una composición de revestimiento a base de agua, que contiene un pigmento de dióxido de titanio.
- 15 12. Una composición acuosa de revestimiento, que contiene el látex polimérico acuoso de la reivindicación 10 como aglutinante o co-aglutinante y un pigmento de dióxido de titanio.
13. Uso del látex polimérico acuoso de la reivindicación 10 para formar un compuesto polimérico de partículas de dióxido de titanio.
- 20 14. Una dispersión acuosa de un polímero compuesto de dióxido de titanio que comprende partículas compuestas de partículas de dióxido de titanio y partículas de polímero del látex polimérico acuoso de la reivindicación 10.
15. La dispersión acuosa de la reivindicación 14, en la que la relación en peso del polímero respecto el dióxido de titanio es de 0,1:1 a 5:1.