

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 465**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2019 PCT/EP2019/068005**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2020 WO20007985**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2019 E 19735325 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024 EP 3818087**

54 Título: **Procedimiento para producir una dispersión polimérica acuosa**

30 Prioridad:

05.07.2018 EP 18182011

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2024

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BANDIERA, MASSIMO;
BALK, ROELOF;
LOHMEIJER, BASTIAAN y
BARANDIARAN, MARIA JESUS**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 991 465 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 para producir una dispersión polimérica acuosa

La presente invención se relaciona con un proceso para producir una dispersión polimérica acuosa de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados, en el que el proceso comprende una primera etapa de polimerización en emulsión acuosa por radicales de una primera composición de monómeros M.a y posteriormente otra etapa de polimerización en emulsión acuosa por radicales de una segunda composición de monómeros M.b.

La invención también se relaciona con una dispersión polimérica acuosa obtenible por medio de dicho proceso, así como al uso de dichas dispersiones.

Antecedentes de la invención

Las dispersiones poliméricas son comúnmente conocidas, en particular como aglutinante o componente aglutinante (también denominado co-aglutinante). Como aglutinante, en especial en revestimientos, uno de los requisitos importantes para tales revestimientos es que ellos poseen una gran dureza, por lo tanto, exhiben una buena resistencia al rayado y una buena resistencia al bloqueo. Además, las bajas temperaturas de formación de película, es decir, la formación de película del aglutinante en el intervalo de 0 a 40 °C, son muy deseables para minimizar la cantidad necesaria de agente formador de película. Otro requisito es un alto grado de finura de las partículas contenidas en las dispersiones, a fin de maximizar la superficie específica y la capacidad de enlace concomitante.

Principalmente, las dispersiones poliméricas acuosas de dos etapas que combinan una primera fase polimérica que tiene una temperatura de transición vítrea comparativamente baja y una segunda fase polimérica con una temperatura de transición vítrea comparativamente alta pueden mejorar las propiedades de formación de película, porque la fase polimérica que tiene la temperatura de transición vítrea baja sirve para obtener buenas propiedades de formación de película, mientras que la fase polimérica que tiene la temperatura de transición vítrea alta mejora las propiedades mecánicas del revestimiento, tales como la resistencia al bloqueo, la dureza de la película polimérica y la resistencia al rayado. Sin embargo, las propiedades de estas dispersiones poliméricas son muchas veces no satisfactorias. En particular, sigue siendo difícil conseguir tanto buenas propiedades de formación de película como buenas propiedades mecánicas, en ausencia de agentes formadores de película orgánicos volátiles. Estas dispersiones poliméricas suelen prepararse por medio de la denominada dos etapas o polimerización en emulsión acuosa de dos etapas, en la que las dos fases poliméricas se preparan en etapas posteriores de polimerización en emulsión.

Un proceso mejorado para obtener dispersiones poliméricas mejoradas que tengan tanto buenas propiedades mecánicas como bajas temperaturas de formación de película incluye una polimerización en emulsión de dos etapas. En la primera etapa de la polimerización se produce un polímero ácido de bajo peso molecular que se neutraliza mediante la adición de una base antes de realizar la segunda etapa de la polimerización, en la que los monómeros hidrófobos se polimerizan en presencia del polímero neutralizado obtenido en la primera etapa de la polimerización. Tales procesos se describen, por ejemplo, en los documentos WO 95/04767, WO 95/29963 and WO 2012/084973.

El documento WO 2016/042116 describe dispersiones poliméricas que se preparan por medio de una polimerización en emulsión en dos pasos, en la que en un primer paso se prepara un polímero A por medio de polimerización radical a partir de una 1ª composición monomérica que comprende al menos un monómero y al menos un emulsionante copolimerizable aniónico, seguido de la neutralización del polímero A con una base, y donde en una segunda etapa se prepara un polímero B por polimerización radical de una 2ª composición monomérica que comprende al menos un monómero y al menos un emulsionante copolimerizable aniónico, en presencia del polímero A neutralizado.

Se cree que en los procesos descritos anteriormente, el polímero de la primera etapa de polimerización sirve como coloide protector, ya que se disuelve por medio de la adición de la base después de la primera etapa de polimerización. Además, debido a la presencia de los grupos carboxílicos en el polímero de la primera etapa, éste es hidroplastificable, es decir, se ablanda en condiciones alcalinas, lo que resulta ventajoso para la formación de películas, ya que la hidroplastificación permite aumentar la temperatura de transición vítrea de los polímeros y, en consecuencia, mejorar las propiedades mecánicas sin impartir propiedades de filmación.

La hidroplastificación ha sido descrita, por ejemplo, por Lohmeijer et al. en Journal of Coatings Technology and Research 2012, 9(4):399-409 (DOI 10.1007/s11998-012-9396-8) y por Tsavalas et al. en Langmuir 2010, 26(10):6960-6966 y en Langmuir 2010, 26(12):9408-9415. Sin embargo, cuando se utiliza como componente en pinturas y/o revestimientos, en particular como aglutinante o co-aglutinante, la hidrofilicidad del primer polímero puede tener un efecto perjudicial. Al exponer el revestimiento al agua, el polímero puede lixiviarse del revestimiento, provocando así una grave pérdida de las propiedades mecánicas del revestimiento. Además, la lixiviación de los polímeros puede causar problemas medioambientales que deben evitarse.

El documento WO 2012/140042 describe un procedimiento para preparar dispersiones poliméricas acuosas que comprende una primera etapa de polimerización, en la que una emulsión acuosa de una primera mezcla de monómeros que comprende un monómero funcional de ácido carboxílico, un tensioactivo y una sal inorgánica soluble en agua se somete a una polimerización en emulsión en presencia de un agente de transferencia de cadena para formar una dispersión de un polímero de primera etapa hidroplastificable de bajo peso molecular, teniendo dicho

polímero de primera etapa una temperatura de transición vítrea de 10 a 125°C, y una segunda etapa de polimerización, en la que se añade una segunda mezcla de monómeros a la dispersión polimérica obtenida en la primera etapa, y se somete la segunda mezcla de monómeros a una polimerización en emulsión para formar un polímero de segunda etapa en la primera dispersión de partículas para formar una dispersión polimérica acuosa de partículas poliméricas multifásicas, en la que en la segunda mezcla de monómeros el monómero funcional de ácido carboxílico está presente en una cantidad tal que el valor ácido del polímero resultante es inferior a 23 KOH/g. Las propiedades de lixiviación aún no son satisfactorias.

El documento Li An et al., Colloid Polymer Science 290:719:729, 2012 describe polimerizaciones en emulsión de estireno en la presencia de agentes de cadena de transferencia de fragmentación adicional irreversible, tales como 2,3-dicloropropeno, etil α -p-toluenosulfonil metacrilato o butil(2-fenilpropen-3-il)sulfano.

El documento Stefan Bon et al., Macromolecules 33:5819-5824, 2000 describe la preparación de un látex polimérico preparado por medio de polimerización en emulsión de metil metacrilato en la presencia de metil 2-(bromometil)acrilato como agente de cadena de transferencia para proporcionar macromonómeros funcionalizados y la subsecuente polimerización de estireno en el látex de polimetilmetacrilato obtenido de este modo.

Los documentos US 2002/0064652 y US 2004/0167269 describen un proceso para preparar dispersiones poliméricas acuosas, las cuales comprenden una polimerización en emulsión acuosa de monómeros no saturados etilénicamente en la presencia de un macromonómero. El macromonómero debe ser preparado en una etapa separada bien por medio de polimerización en solución en el caso de monómeros ácidos o bien por medio de polimerización en emulsión en el caso de monómeros no polares en la presencia de un agente de cadena de transferencia de cobalto. El procedimiento requiere un esfuerzo adicional porque el macromonómero debe prepararse en una etapa separada. Las propiedades de aplicación de las dispersiones poliméricas en revestimientos no son satisfactorias.

Sumario de la invención

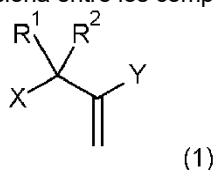
Es objeto de la presente invención proporcionar dispersiones poliméricas acuosas que no presenten los inconvenientes de lixiviación mencionados anteriormente. Además, las dispersiones poliméricas deben tener bajas temperaturas de formación de película y proporcionar buenas propiedades de revestimiento, tales como buena resistencia al bloqueo, alta dureza de la película polimérica y buena resistencia al rayado. Además, las dispersiones poliméricas deben poder prepararse de forma sencilla.

Sorprendentemente, se encontró que estos objetivos pueden alcanzarse por medio del procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva.

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención se relaciona con un proceso para producir dispersiones poliméricas acuosas de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados M,

en el que los monómeros M comprenden

a) al menos un monómero M0 que se selecciona entre los compuestos de fórmula 1,



en el que

X es Cl o Br, en el que X es preferentemente Br,

Y es H, Cl, Br, OS(O(O)₂R⁴, alquilo C₁-C₁₀, o C(=O)OR⁵, en el que Y es preferentemente Cl, Br, y C(=O)OR⁵,

R¹ es H o alquilo C₁-C₁₀, en particular H o alquilo C₁-C₄,

R² H o alquilo C₁-C₁₀, en particular H o alquilo C₁-C₄,

R³ es alquilo C₁-C₁₀, en particular H o alquilo C₁-C₄,

R⁴ es alquilo C₁-C₁₀, en particular H o alquilo C₁-C₄, y

R⁵ es alquilo C₁-C₂₀, en particular alquilo C₁-C₂₀

b) al menos un monómero M1 el cual se selecciona de monómero no iónico monoetilénicamente insaturado que tenga una solubilidad en agua desionizada de 60 g/L como máximo a 25°C y 1 bar, y que sea diferente de los monómeros M0.

c) al menos un monómero M2 que se selecciona entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen un grupo ácido carboxílico,

d) opcionalmente uno o más monómeros M3 etilénicamente insaturados, que son diferentes de los monómeros M0, M1 y M2,

5 en el que el proceso comprende:

i) una primera etapa de polimerización en emulsión acuosa por radicales de una primera composición de monómeros M.a, que comprende

al menos 0,1% en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M0,

10 al menos 1% en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M2,

ii) neutralizar al menos el 50% de los grupos carboxílicos derivados de los monómeros M2 del polímero de la etapa i) por medio de la adición de una base, y posteriormente

iii) al menos una etapa de polimerización adicional como polimerización en emulsión radical acuosa de una segunda composición monomérica M.b en presencia del polímero de la etapa ii).

15 Las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas por este proceso son nuevas y tienen propiedades beneficiosas cuando se utilizan como aglutinantes en composiciones de revestimiento a base de agua.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con dispersiones acuosas de polímeros, que pueden obtenerse por medio del proceso descrito en la presente memoria descriptiva.

20 Al menos una porción del polímero obtenido en la etapa i) y/o en la etapa ii) se une covalentemente al polímero obtenido en la etapa iii). El grado de injerto depende en gran medida de la cantidad de monómero M0 utilizado en la primera etapa de polimerización. Debido a la unión covalente, se dificulta el lavado del coloide protector. Asimismo, el polímero obtenido de la etapa iii) no puede disolverse a partir del polímero de la etapa i).

25 Las dispersiones poliméricas acuosas obtenibles por el procedimiento de la presente invención presentan propiedades superiores. En particular, tienen bajas temperaturas de filmación y proporcionan propiedades mecánicas favorables, tales como resistencia al bloqueo, dureza de la película polimérica y resistencia al rayado, cuando se utilizan como aglutinante en composiciones de revestimiento, en particular en revestimientos al agua. Al mismo tiempo, los revestimientos obtenidos a partir de los mismos muestran un comportamiento de lixiviación reducido cuando entran en contacto con agua, especialmente con agua que tiene un valor de pH alcalino, como el álcali acuoso o el amoníaco acuoso. Por lo tanto, son especialmente útiles como aglutinantes en composiciones acuosas de revestimiento.

30 **Descripción detallada de la invención**

Aquí y a lo largo de la especificación, los prefijos C_n-C_m utilizados en relación con compuestos o fracciones moleculares indican cada uno un intervalo para el número de átomos de carbono posibles que puede tener un resto molecular o un compuesto. La expresión "alquilo C₁-C_n" indica un grupo de radicales hidrocarbonados saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a n átomos de carbono. Por ejemplo, la expresión alquilo C₁-C₂₀ indica un grupo de radicales hidrocarbonados saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, mientras que la expresión alquilo C₁-C₄ indica un grupo de radicales hidrocarbonados saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de alquilo incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-metilpropilo (isopropilo), 1,1-dimetiletilo (terc-butilo), pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-metilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-metilpropilo, 1,2-metilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-metilbutilo, 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, isononilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, isotridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo y sus isómeros. Algunos ejemplos de alquilo C₁-C₄ son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo.

35 Por condiciones de polimerización se entiende generalmente aquellas temperaturas y presiones bajo las cuales la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se desarrolla con una tasa de polimerización suficiente. Dependen especialmente 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 forma que siempre esté presente un número suficiente de radicales iniciadores para iniciar o mantener la reacción de polimerización.

40 Aquí y en toda la memoria descriptiva, el término "pphm" (partes por cien monómeros) se utiliza como sinónimo de la cantidad relativa de un determinado monómero con respecto a la cantidad total de monómero en % en peso. Por ejemplo, x pphm monómero M2 significa x % en peso de monómeros M2, basado en la cantidad total de monómeros

M. En el contexto de una etapa, el valor pphm puede relacionarse con la cantidad o nivel relativo de un monómero específico con respecto a la cantidad total de los monómeros polimerizados en dicha etapa. Por ejemplo, x pphm de monómero M2 en una etapa A significa que la cantidad relativa o el nivel de dicho monómero M2 en dicha etapa A es x % en peso, basándose en la cantidad total de monómeros añadidos en dicha etapa A.

- 5 Aquí y a lo largo de la especificación, el término "(met)acrilato" incluye tanto grupos acrílicos como metacrílicos. Por lo tanto, el término "(met)acrilato" incluye el acrilato y el metacrilato y el término "(met)acrilamida" incluye la acrilamida y la metacrilamida.

- 10 Aquí y a lo largo de la especificación, el término "composición de recubrimiento decorativo" se entiende como una composición de recubrimiento con fines decorativos de una superficie, tal como una pintura o una composición de revestimiento transparente. Una pintura, a diferencia de una capa transparente, contiene al menos un material en partículas seleccionado entre pigmentos y cargas.

El término "a base de agua" en el contexto de una composición significa una composición de revestimiento acuosa líquida que contiene agua como fase continua en una cantidad suficiente para lograr la fluidez.

Los términos "peso-%" y "% en peso" se utilizan como sinónimos.

- 15 Si no se indica lo contrario, el tamaño de partícula, así como su distribución, se determina por medio de dispersión cuasielástica de la luz ("quasielastic light scattering", QELS), también conocida como dispersión dinámica de la luz ("dynamic light scattering", DLS). El procedimiento de medición se describe en la norma ISO 13321:1996. La determinación puede llevarse a cabo utilizando un calibrador de partículas de alto rendimiento ("High-Performance Particle Sizer", HPPS). Para ello, se diluirá una muestra del látex polimérico acuoso y se analizará la dilución. En el contexto de la DLS, la dilución acuosa puede tener una concentración de polímero comprendida entre el 0,001 y el 20 0,5 % en peso, en función del tamaño de partícula. Para la mayoría de los fines, una concentración adecuada será del 0,01 % en peso. No obstante, pueden utilizarse concentraciones mayores o menores para lograr una proporción señal/ruido óptima. La dilución puede conseguirse añadiendo el látex polimérico al agua o a una solución acuosa de un tensioactivo para evitar la floculación. Normalmente, la dilución se realiza utilizando como diluyente una solución acuosa al 0,1 % en peso de un emulgente no iónico, por ejemplo, un alcohol C16/C18 etoxilado (grado de etoxilación de 18). Configuración de la medición: HPPS de Malvern, automático, con cubeta de flujo continuo y muestreador automático Gilson. Parámetros: temperatura de medición 20,0 °C; tiempo de medición 120 segundos (6 ciclos de 20 s cada uno); ángulo de dispersión 173°; longitud de onda láser 633 nm (HeNe); índice de refracción del medio 1,332 (acuoso); viscosidad 0,9546 mPa·s. La medición proporciona un valor promedio del análisis cumulante de segundo orden (media de los ajustes), es decir, el promedio Z. La "media de los ajustes" es un promedio, ponderado por la intensidad, del diámetro hidrodinámico de las partículas en nm.

- A menos que se indique de otro modo, las temperaturas de transición vítrea mencionadas en la presente memoria descriptiva son temperaturas vítreas teóricas calculadas a partir de los monómeros utilizados para producir las fases poliméricas A y B, respectivamente. Sin embargo, también es posible determinar las temperaturas reales de transición 35 vítrea de las fases poliméricas de las partículas poliméricas mediante el uso de procedimientos conocidos para medir las temperaturas de transición vítrea, tales como la calorimetría diferencial de barrido (CDB) o los procedimientos mecánicos dinámicos. Normalmente, las temperaturas de transición vítrea teóricas y las reales son similares y no se desvían entre sí más de 5 K.

- Las temperaturas teóricas de transición vítrea suelen calcularse a partir de la composición de monómeros por medio de la ecuación de Fox: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn}$

- En esta ecuación, x_a , x_b , ..., x_n son las fracciones de masa de los monómeros a, b, ..., n, y T_{ga} , T_{gb} , ..., T_{gn} son las temperaturas reales de transición vítrea en Kelvin de los homopolímeros sintetizados a partir de los monómeros 1, 2, n cada vez. La ecuación de Fox ha sido descrita por T. G. Fox en Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 45 página 123, así como en Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie [Enciclopedia de química industrial de Ullmann], vol. 19, pág. 18, 4ª ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1980. Los valores reales de T_g de los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y figuran, por ejemplo, en la Encyclopädie der technischen Chemie de Ullmann [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 5ª ed., vol. A21, pág. 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992. Otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros son, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª ed., J. Wiley, Nueva York, 1966, 2ª ed., J. Wiley, Nueva York, 1975, y 3ª ed., J. Wiley, Nueva York, 1989.

- La temperatura (teórica) de transición vítrea de las fases poliméricas, por ejemplo fase A, puede ajustarse eligiendo los monómeros adecuados M_1 , M_2 ... M_n y sus fracciones de masa x_1 , x_2 , ..., x_n en la composición de monómeros para alcanzar la temperatura de transición vítrea deseada T_g , por ejemplo $T_g(A)$, respectivamente. La persona experta sabrá elegir las cantidades adecuadas de monómeros M_1 , M_2 ... M_n para obtener un copolímero y/o una fase de 55 copolímero con la temperatura de transición vítrea deseada.

La temperatura real de transición vítrea puede determinarse experimentalmente por el procedimiento de calorimetría diferencial de barrido (CDB) de acuerdo con la norma ISO 11357-2:2013, preferentemente con preparación de la

muestra de acuerdo con la norma ISO 16805:2003. Por lo general, la temperatura vítrea teórica T_{gt} calculada según Fox como se describe en el presente documento y la temperatura de transición vítrea determinada experimentalmente como se describe en el presente documento son similares o incluso iguales y no se desvían entre sí en más de 5 K, en concreto no se desvían más de 2 K. .

- 5 Los monómeros M0 se seleccionan en particular entre los compuestos de fórmula 1 descritos anteriormente, donde X, Y, R^1 y R^2 , solos o preferentemente en combinación, tienen uno de los significados siguientes:

X

es Cl o Br, especialmente Br;

Y

- 10 se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br y $C(=O)OR^5$, en el que R^5 es como se ha definido anteriormente y en particular alquilo C_1-C_{10} , preferentemente alquilo C_1-C_4 y especialmente metilo, etilo, n-propilo o n-butilo;

R^1 y R^2

son, independientemente entre sí, H o alquilo C_1-C_4 . En particular, R^1 es H y R^2 es H o alquilo C_1-C_4 , dándose preferencia a H o CH_3 o C_2H_5 . Especialmente, tanto R^1 como R^2 son H.

- 15 En el contexto de la fórmula 1, es decir, en el contexto de $OS(O)^{2R^4, R^4}$ es preferentemente alquilo C_1-C_4 , especialmente metilo o etilo.

En el contexto de la fórmula 1, es decir, en el contexto de $C(=O)OR^5$, R^5 es en particular alquilo C_1-C_{10} , preferentemente alquilo C_1-C_4 y especialmente metilo, etilo, n-propilo o n-butilo.

- 20 En un primer grupo preferente de realizaciones, los monómeros M0 se seleccionan de compuestos de fórmula 1, donde Y es Br. En este grupo particular de realizaciones X, R^1 y R^2 , solos o preferentemente en combinación tienen preferentemente uno de los significados siguientes:

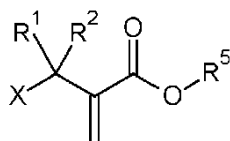
X

es Cl o Br, especialmente Br;

R^1 y R^2

- 25 son, independientemente entre sí, H o alquilo C_1-C_4 . En particular, R^1 es H y R^2 es H o alquilo C_1-C_4 , dándose preferencia a H o CH_3 o C_2H_5 . Especialmente, tanto R^1 como R^2 son H.

En un segundo grupo particularmente preferente de realizaciones, los monómeros M0 se seleccionan a partir de compuestos de fórmula 1, en la que Y es $C(=O)OR^5$. Estos compuestos pueden describirse por medio de la siguiente fórmula 1a:



(1a)

- 30 En este grupo particular de realizaciones X, R^1 , R^2 y R^5 , solos o preferentemente en combinación, tienen uno de los siguientes significados:

X

es Cl o Br, en el que X es especialmente Br;

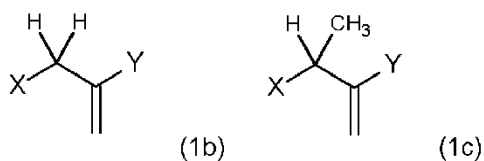
- 35 R^1 y R^2

son, independientemente entre sí, H o alquilo C_1-C_4 . En particular, R^1 es H y R^2 es H o alquilo C_1-C_4 , dándose preferencia a H o CH_3 o C_2H_5 . Especialmente, tanto R^1 como R^2 son H;

R^5

- 40 es en particular alquilo C_1-C_{10} , preferentemente alquilo C_1-C_4 y especialmente metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, es decir, Y es $C(=O)O-CH_3$, $C(=O)O-C_2H_5$, $C(=O)O-C_3H_7$, o $C(=O)O-C_4H_9$.

Los compuestos de fórmula 1 particularmente preferentes son los compuestos de las fórmulas 1b y 1c,



en las que X e Y son como se definen en la presente memoria descriptiva.

En otro grupo preferente de realizaciones, los monómeros M0 se seleccionan de compuestos de las fórmulas 1b y 1c, donde Y es Br. En este grupo particular de realizaciones X es Cl o Br, especialmente Br.

- 5 En otro grupo particularmente preferente de realizaciones, los monómeros M0 se seleccionan de compuestos de las fórmulas 1b y 1c, donde Y es C(=O)OR⁵. En este grupo particular de realizaciones X y R⁵, solos o preferentemente en combinación, tienen uno de los siguientes significados:

X

es Cl o Br, en el que X es en particular Br;

10 R⁵

es en particular alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₄ y especialmente metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, es decir, Y es C(=O)O-CH₃, C(=O)O-C₂H₅, C(=O)O-C₃H₇, o C(=O)O-C₄H₉.

Ejemplos preferentes de monómeros M0 son los de las fórmulas 1a y 1b, en las que

- Y es Br y X es Br, o
- 15 • Y es Br y X es Cl, o
- Y es C(=O)O-CH₃ y X es Br, o
- Y es C(=O)O-C₂H₅ y X es Br.

Ejemplos de monómeros adecuados M1 incluyen, pero no están limitados a:

- 20 • Ésteres alquílicos C₁-C₂₀ y ésteres cicloalquílicos C₁-C₂₀ de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tengan de 3 a 6 átomos de carbono, tales como
 - Los ésteres de alquilo C₁-C₂₀ del ácido acrílico tales 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 terc-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de laurilo, acrilato de alquilo C₁₂/C₁₄, y acrilato de estearilo,
 - 25 ○ los ésteres cicloalquílicos C₅-C₂₀ del ácido acrílico, tales como el ciclohexilacrilato, el norbornilacrilato y el isobornilacrilato.
 - Los ésteres de alquilo C₁-C₂₀ del ácido metacrílico, tales 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, metacrilato de terc-butilo, 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,
 - 30 ○ los ésteres de cicloalquilo C₅-C₂₀ del ácido metacrílico tales como metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de norbornilo y metacrilato de isobornilo,
- 35 • los ésteres de dialquilo C₁-C₂₀ de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, tales como ésteres de dialquilo C₁-C₂₀ del ácido itacónico, ésteres de dialquilo C₁-C₂₀ del ácido citracónico y ésteres de dialquilo C₁-C₂₀ del ácido maleico y ésteres de dialquilo C₁-C₂₀ del ácido fumárico
- vinilésteres de ácidos alcanóicos C₁-C₂₀,
- 40 • monómeros aromáticos vinílicos, también denominados monómeros aromáticos monovinílicos, como los hidrocarburos aromáticos monovinílicos sustituidos, tales como el estireno, el 2-metilestireno,

4-metilestireno, 2-n-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y alfametilestireno,

- monooleofinas C₂-C₆ y butadina

Los monómeros M1 preferentes se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de alquilo C₁-C₂₀ de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de carbono y ésteres de cicloalquilo C₅-C₂₀ de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen 4 a 6 átomos de carbono, y compuestos aromáticos de vinilo. Los monómeros M1 aún más preferentes se seleccionan del grupo que consiste en ésteres alquílicos C₁-C₂₀ de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono y compuestos aromáticos monovinílicos.

En particular, los monómeros M1 se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de alquilo C₁-C₂₀ del ácido acrílico, ésteres de cicloalquilo C₅-C₂₀ del ácido acrílico, ésteres de alquilo C₁-C₂₀ del ácido metacrílico, ésteres de cicloalquilo C₅-C₂₀ del ácido metacrílico y monómeros aromáticos de vinilo. Preferentemente, los monómeros M1 se seleccionan del grupo que consiste en ésteres alquílicos C₁-C₂₀ del ácido acrílico, ésteres alquílicos C₁-C₂₀ del ácido metacrílico y monómeros aromáticos vinílicos.

Los ésteres de alquilo C₁-C₂₀ adecuados del ácido acrílico incluyen, pero no están limitados a, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de laurilo, acrilato de alquilo C₁₂/C₁₄, y acrilato de estearilo.

Los ésteres de alquilo C₁-C₂₀ adecuados del ácido metacrílico incluyen, entre otros:

- ésteres de alquilo C₁-C₄ del ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de isobutilo y metacrilato de terc-butilo; y
- Ésteres de alquilo C₅-C₂₀ del ácido metacrílico, tales 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 aromáticos de vinilo adecuados incluyen, entre otros, los hidrocarburos aromáticos sustituidos con monovinilo, tales como el estireno, el 2-metilestireno, el 4-metilestireno, el 2-n-butilestireno, el 4-n-butilestireno, el 4-n-decilestireno y el α-metilestireno, con especial preferencia por el estireno.

En particular, los monómeros M1 se seleccionan del grupo que consiste en

- Ésteres de alquilo C₁-C₁₀ del ácido acrílico, en particular, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo y sus mezclas, tal como mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo o mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo o mezclas de acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y acrilato de 2-etilhexilo;
- ésteres de alquilo C₁-C₄ del ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, en particular metacrilato de metilo;
- monómeros aromáticos vinílicos, en particular hidrocarburos aromáticos monovinílicos sustituidos, especialmente estireno.

Los monómeros M2 se seleccionan entre monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo carboxilo de la fórmula -COOH, también denominado grupo ácido carboxílico, es decir, los monómeros M2 llevan un doble enlace etilénico, en particular un grupo vinilideno (H₂C=C<) o un grupo vinilo (H₂C=CH-), y al menos un grupo carboxilo, por ejemplo 1 o 2 grupos carboxilo, en particular un grupo carboxilo. Preferentemente, los monómeros M2 se seleccionan del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen 4 a 6 átomos de carbono,

Los monómeros M2 preferidos incluyen, pero no se limitan a

- ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido 2-etilpropenoico, el ácido 2-propilpropenoico, el ácido 2-acriloxiacético y el ácido 2-metacriloxiacético;
- ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, tales como el ácido itacónico y el ácido fumárico.

En particular, los monómeros M2 se seleccionan de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, en particular del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico. En un grupo concreto de realizaciones, el monómero M2 comprende ácido metacrílico. En especial, el monómero M2 es ácido metacrílico o una mezcla de ácido acrílico y ácido metacrílico.

5 Los monómeros M3, que son diferentes de los monómeros M0, M1 y M2, se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en

- amidas primarias de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono (monómeros M3.1), tales como acrilamida y metacrilamida;
- 10 • N-(alquil C₁-C₁₀)amidas de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono (monómeros M3.2), en particular N-(alquil C₁-C₁₀)amidas de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-butilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-propilmetacrilamida, N-isopropilmetacrilamida y N-butilmetacrilamida;
- monómeros monoetilénicamente insaturados con un grupo urea y/o un grupo ceto (monómeros M3.3),
- 15 • ésteres hidroxialquílicos de ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados (monómeros M3.4),
- monómeros monoetilénicamente insaturados que lleven al menos un grupo mono-, di- y/o tri-C₁-C₄ alcoxisilano (monómeros M3.5),
- monómeros multietilénicamente insaturados (monómeros M3.6),
- 20 • monómeros monoetilénicamente insaturados que tengan al menos un grupo ácido, seleccionados entre SO₃H, PO₃H₂ u OPO₃H₂, o una sal de los mismos (monómeros M3.7),
- monómeros monoetilénicamente insaturados con al menos un grupo epoxi, en particular un grupo glicidilo (monómeros M3.8), y

mezclas de los citados monómeros M3.1 a M3.8.

25 Los monómeros M3 incluyen monómeros insaturados monoetilicamente que tienen un grupo urea, en adelante monómeros M3.3a, tales como 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)acrilato de etilo, 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)metacrilato de etilo, que también se denominan 2-ureido(met)acrilato, N-(2-acriloxietil)urea, N-(2-metacriloxietil)urea, N-(2-oxo-imidazolidin-1-il)etil acrilamida, N-(2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)etil) metacrilamida, 1-alil-2-oxoimidazolina, N-vinilurea y monómeros, que pertenecen al grupo ceto, en adelante M3.3b, tales como acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, 2-(acetoacetoxi)metacrilato de etilo, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida.

30 Los monómeros M3.4 son preferentemente seleccionados del grupo que consiste en ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico y ésteres hidroxialquílicos del ácido metacrílico, también denominados en lo sucesivo (met)acrilatos de hidroxialquilo, en particular ésteres de hidroxialquilo C₂-C₄ del ácido acrílico y ésteres de hidroxialquilo C₂-C₄ del ácido metacrílico, tales como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo.

35 Los monómeros M3.5 que llevan al menos un grupo mono-, di- y/o tri-C₁-C₄-alcoxisilano, tales como vinil dimetoxi metilsilano, vinil trimetoxisilano, vinil trietoxisilano, metacriloxietil trimetoxisilano, metacriloxietil trietoxisilano, y mezclas de los mismos. La cantidad de dichos monómeros M3.5, si están presentes, normalmente no excederá de 1 pphm, y con en particular estará en el intervalo de 0,01 a 1 pphm.

Los monómeros M3.6 suelen tener al menos 2, por ejemplo 2, 3 o 4, dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Los ejemplos de monómeros M3.6 adecuados incluyen:

- diésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados con dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados, en concreto diésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, tales como diacrilatos y 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), 1,6-hexanodiol y 1,2-ciclohexanodiol;
- 45 • monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados con compuestos monohidroxílicos alifáticos o cicloalifáticos monoetilénicamente insaturados, tales como acrilatos y metacrilatos de alcohol vinílico (etenol), alcohol alílico (2-propeno-1-ol), 2-ciclohexen-1-ol o norbornenol, tales como el acrilato de alilo y el metacrilato de alilo; y

50

- compuestos aromáticos de divinilo, tales como 1,3-divinilbenceno, 1,4-divinilbenceno.

La cantidad de dichos monómeros M3.6, si están presentes, normalmente no excederá de 2 ppm, y con frecuencia estará en el intervalo de 0,01 a 2 ppm.

5 Los monómeros M3.7 incluyen, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metaloilsulfónico, ácido 2-acriloxietanosulfónico, ácido 2-acriloxipropano sulfónico, ácido 2-acrilamidoetanosulfónico, ácido 2-acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácido metalofosfónico, ácido 2-acriloxietanofosfónico, ácido 2-acriloxipropanofosfónico, ácido 2-acrilamidoetanofosfónico, ácido 2-acrilamidopropanofosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico y sus sales, en particular sus sales de sodio, potasio o amonio.

10 Los monómeros M3.8 llevan preferentemente un grupo glicídilo. Los monómeros adecuados M3.8 son en particular ésteres de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados con glicidol, por ejemplo acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo, y éteres de glicidilo, como el éter glicidílico de alilo.

15 En particular, los monómeros M3, si están presentes, se seleccionan del grupo que consiste en los monómeros M3.1, M3.3, M3.4, M3.6 y M3.8 y en particular comprenden al menos un monómero M3.3, en particular una combinación de un monómero M3.3a y un monómero M3.3b.

20 La composición de monómero M.a, que se polimeriza en la primera etapa de polimerización consiste preferentemente en monómero(s) etilénicamente insaturado(s) seleccionado(s) de entre los monómeros M. preferentemente, la composición de monómero M.a comprende al menos el 70% en peso, más preferentemente al menos el 90% en peso, más preferentemente al menos el 99% en peso, basado en el peso total de los monómeros, de monómeros M que se seleccionan de entre los monómeros M0, M1, M2, y M3 y mezclas de los mismos.

De acuerdo con la invención, la composición monomérica M.a comprende

- al menos 0,1% en peso, en particular al menos 0,2% en peso, más preferentemente al menos 0,5% en peso, especialmente al menos 1% en peso, por ejemplo de 0,1 a 10% en peso, en particular de 0,2 a 9% en peso, preferentemente de 0,5 a 9% en peso, especialmente de 1 a 8% en peso, basado en el peso total de monómeros en la composición monomérica M.a, de al menos un monómero M0, y
- al menos el 1 % en peso, en particular al menos el 2 % en peso, más preferentemente al menos 3 % en peso, especialmente al menos el 5 %, por ejemplo, del 1 al 20 % en peso, en particular del 2 al 19,8 % en peso o del 2 al 19,5 % en peso, preferentemente del 3 al 19 % en peso, especialmente del 5 al 18 % en peso, basado en el peso total de los monómeros de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M2;

35 La cantidad total de monómeros M0 + M2 es, en general, al menos 1,1 % en peso, en particular al menos 2,2 % en peso, más preferentemente al menos el 3,5 % en peso y en especial al menos el 6 % en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.a. La cantidad total de monómeros M0 + M2 por lo general no superará el 30 % en peso, en particular el 25 % en peso y en especial el 20 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros de la composición de monómeros M.a.

Preferentemente, los monómeros M.a adicionalmente comprenden al menos 70 % en peso, en particular al menos el 75 % en peso, especialmente al menos 80 %, por ejemplo, del 70 al 98,9 % en peso, en particular del 75 al 97,8 % en peso, en especial del 70 al 96,5 % en peso o del 80 al 94 % en peso, basado en el peso total de los monómeros contenidos en la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M1;

40 Preferentemente, la composición de monómero M.a comprende

a) del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 0,2 al 9 % en peso, preferentemente del 0,5 al 9 % en peso, en especial del 1 al 8 % en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M0, en particular un monómero de las fórmulas 1a, 1b o 1c;

45 b) del 70 % al 98,9 % en peso, en particular del 75 % al 97,8 % en peso, en especial del 70 % al 96,5 % en peso o del 80 % al 94 % en peso, basado en el peso total de los monómeros de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M1, el cual es en particular seleccionado por el grupo que consiste en

- Ésteres de alquilo C₁-C₁₀ del ácido acrílico, en particular, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo y sus mezclas, tal como mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo o mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo o mezclas de acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y acrilato de 2-etilhexilo;

- ésteres de alquilo C_1 - C_4 del ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, en particular metacrilato de metilo y metacrilato de butilo;
- monómeros aromáticos vinílicos, en particular hidrocarburos aromáticos monovinílicos sustituidos, especialmente estireno;

y mezclas de los mismos;

c) de 1 a 20% en peso, en particular de 2 a 19,8% en peso o de 2 a 19,5% en peso, más preferentemente de 3 a 19% en peso, especialmente de 5 a 18% en peso, basado en el peso total de los monómeros de la composición monomérica M.a, de al menos un monómero M2, que se selecciona en particular del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, y que se selecciona aún más preferentemente del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico, con mayor preferencia al ácido metacrílico y a las mezclas de ácido metacrílico con ácido acrílico;

d) de 0 a 20% en peso, en particular de 0 a 10% en peso, basado en el peso total de los monómeros de la composición monomérica M.a, de uno o varios monómeros M3, que, si están presentes, se seleccionan en particular entre los monómeros del grupo M3.1, M3.3 y M3.4 y comprenden especialmente al menos un monómero M3.3, en particular una combinación de un monómero M3.3a y un monómero M3.3b.

Como se explica en la presente memoria descriptiva, al elegir los monómeros adecuados $M_1, M_2 \dots M_n$ y sus fracciones másicas $x_1, x_2, \dots x_n$ en la composición monomérica M.a, se puede ajustar la temperatura de transición vítrea del polímero resultante, para llegar a la temperatura de transición vítrea deseada $T_g(A)$. Preferentemente, la composición monomérica M.a se elige de forma que la $T_g(A)$ se encuentre en el intervalo de 0 a 150°C, en particular en el intervalo de 25 a 150°C, más preferentemente en el intervalo de 50 a 150°C.

La composición de monómero M.b, que se polimeriza en la segunda etapa de polimerización consiste preferentemente en monómero(s) etilénicamente insaturado(s) seleccionado(s) de entre los monómeros M. preferentemente, la composición de monómero M.b comprende al menos el 70% en peso, más preferentemente al menos el 90% en peso, más preferentemente al menos el 99% en peso, basado en el peso total de los monómeros, de monómeros M que se seleccionan de entre los monómeros M_1, M_2 , y M_3 y mezclas de los mismos.

Preferentemente, la composición monomérica M.b comprende como máximo un 1% en peso, más preferentemente como máximo un 0,2% en peso, basado en el peso total de la composición monomérica, de monómeros M_0 . En particular, la composición monomérica M.b no comprende ninguno de los monómeros M_0 .

En particular, la composición de monómeros M.b comprende como máximo 1% en peso, más preferentemente como máximo 0,2% en peso, más preferentemente como máximo 0,1% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros, de monómeros M_2 . En particular, la composición monomérica M.b no comprende ninguno de los monómeros M_2 .

Preferentemente, la composición de monómero M.b comprende

a) del 80 % al 100 % en peso, en particular del 90 % al 100% en peso, basado en el peso total de los monómeros de la composición de monómeros M.b, de al menos un monómero M_1 , el cual es en particular seleccionado del grupo que consiste en

- Ésteres de alquilo C_1 - C_{10} del ácido acrílico, en particular, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo y sus mezclas, tal como mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo o mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo o mezclas de acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y acrilato de 2-etilhexilo;
- ésteres de alquilo C_1 - C_4 del ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, en particular metacrilato de metilo y metacrilato de butilo;
- monómeros aromáticos vinílicos, en particular hidrocarburos aromáticos monovinílicos sustituidos, especialmente estireno;

y mezclas de los mismos;

b) no más del 2% en peso, en particular no más del 1% en peso, especialmente no más del 0,5% en peso, basado en el peso total de los monómeros de la composición monomérica M.b) de uno o varios monómeros M_2 , que, si están presentes, se seleccionan en particular del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, y que se seleccionan aún más preferentemente del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y mezcla de ácido acrílico y

ácido metacrílico, con más preferencia dada al ácido metacrílico y a las mezclas de ácido metacrílico con ácido acrílico;

- 5 c) de 0 a 20% en peso, en particular de 0 a 10% en peso, basado en el peso total de los monómeros de la composición monomérica M.b, de uno o varios monómeros M3, los cuales, si están presentes, se seleccionan en particular entre los monómeros del grupo M3.3, M3.4, M3.6 y M3.8 y comprenden especialmente al menos un monómero M3.3.

Especialmente, la composición monomérica M.b consiste en uno o más monómeros M1 o en una mezcla de monómeros M1 y M3. La composición monomérica M.b comprende así en particular

- 10 a) del 90 % al 98 % en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.b, de al menos un monómero M1, y

c) del 0 al 10 % en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.b, de al menos un monómero M3,

- 15 Los monómeros M3 preferentes son los mencionados anteriormente. Particularmente preferentes, estos monómeros M3 comprendidos en M.b se seleccionan entre los monómeros M3.3, M3.6 y los monómeros M3.8. Más particularmente preferentes, los monómeros M3, si están presentes en la composición monomérica M.b, se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y éter glicídico de alilo.

- 20 Como se explica en la presente memoria descriptiva, al elegir los monómeros adecuados $M_1, M_2 \dots M_n$ y sus fracciones másicas $x_1, x_2, \dots x_n$ en la composición monomérica M.b, se puede ajustar la temperatura de transición vítrea del polímero resultante, para llegar a la temperatura de transición vítrea deseada $T_g(B)$. Preferentemente, la composición de monómero M.b se elige de forma que la diferencia $t T_g(A) - T_g(B)$ sea de al menos 10 K. En particular, $T_g(B)$ está en el intervalo de -50 a 120, preferentemente en el intervalo de -30 a 80°C.

La cantidad relativa de monómeros en las composiciones de monómeros M.a y M.b se eligen preferentemente de manera que los monómeros M comprenden

- 25
- del 5 al 95 % en peso, en particular del 5 al 50 % en peso, especialmente del 10 al 50 % en peso, basado en el peso total de los monómeros M, de la composición de monómeros M.a y,
 - del 5 al 95 % en peso, en particular del 50 al 95 % en peso, especialmente del 50 al 90 % en peso, basado en el peso total de los monómeros M, de la composición de monómeros M.b.

El proceso de acuerdo con la invención comprende:

- 30 i) una primera etapa de polimerización la cual se realiza en una polimerización en emulsión acuosa por radicales de una primera composición de monómeros M.a, seguida por
- ii) neutralizar al menos el 50% de los grupos carboxílicos derivados de los monómeros M2 del polímero de la etapa i) por medio de la adición de una base, y posteriormente
- 35 iii) una segunda etapa de polimerización que se realiza como una polimerización en emulsión radical acuosa de una segunda composición monomérica M.b en presencia del polímero de la etapa ii), y opcionalmente una o más etapas de polimerización adicionales que se realizan como una polimerización en emulsión radical acuosa de una tercera u otra composición monomérica M.b'.

- 40 En este contexto, todas las afirmaciones realizadas con respecto a la composición monomérica M.b se aplican también a la composición monomérica M.b'. No obstante, la composición monomérica M.b. de la segunda etapa de polimerización puede ser idéntica o diferente de las composiciones monoméricas M.b' polimerizadas en la tercera etapa de polimerización o en otras etapas de polimerización.

- 45 Normalmente, cualquier base puede utilizarse como base en la etapa ii). Preferentemente, la base es una base volátil, lo que significa que se evapora al secarse las dispersiones poliméricas. Por supuesto, también se puede utilizar una mezcla de al menos dos bases diferentes. En este caso, preferentemente al menos una de las bases es volátil y más preferentemente, todas las bases que se utilizan en la etapa ii) son bases volátiles. Por base volátil se entiende que la base tiene un punto de ebullición a presión atmosférica (es decir, 1 bar) que no supera los 250°C, en particular los 200°C.

En una realización preferente, la proteína es una enzima.

- 50
- Amoníaco
 - aminas orgánicas primarias, secundarias y terciarias, tales como etilamina, propilamina, monoisopropilamina, monobutilamina, hexilamina, etanolamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, tributilamina,

dimetoxietil-amina, 2-etoxietilamina, 3-etoxipropilamina, dimetiletanolamina, diisopropanolamina, morfolina, etilendiamina, 2-dietilaminoetilamina, 2,3-diaminopropano, 1,2-propilendiamina, dimetilaminopropilamina, neopentanodiamina, hexametilendiamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina.

En particular, la base que se utiliza en la etapa ii) es amoníaco.

- 5 La base puede añadirse como base pura o como solución acuosa. Las concentraciones típicas de las soluciones acuosas oscilan entre el 10% y el 30% en peso. Por supuesto, también son adecuadas otras concentraciones.

Preferentemente, la base se añade en la etapa ii) para obtener un pH en el intervalo de 5 a 10, preferentemente en el intervalo de 6 a 9.

- 10 De acuerdo con la invención, las composiciones de monómero M.a, M.b y cualquier otra composición de monómero M.b' se polimerizan por medio de polimerización por emulsión radical acuosa. Las polimerizaciones por emulsión radical acuosa son conocidas por un experto y están bien descritas en la bibliografía.

- 15 Las condiciones requeridas para la realización de la polimerización en emulsión de los monómeros M son suficientemente conocidas por los expertos en la técnica, por ejemplo, a partir de la técnica anterior citada al principio y de "Emulsionspolymerisation" [Emulsion Polymerization] in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, págs. 659 y siguientes (1987); D. C. Blackley, en High Polymer Latices, vol. 1, págs. 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, págs. 246 y siguientes (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, págs. 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, Nueva York (1965); documento DE-A 40 03 422; y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer [Dispersiones de polímeros superiores sintéticos], F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlín (1969)].

- 20 La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres se desencadena por medio de un iniciador de la polimerización de radicales libres (iniciador de radicales libres). En principio, pueden ser peróxidos o compuestos azoicos. Por supuesto, los sistemas iniciadores redox también son útiles. Los peróxidos utilizados pueden ser, en principio, peróxidos inorgánicos, tal como el peróxido de hidrógeno o los peroxodisulfatos, tales como las sales de mono- o dimetal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, las sales monosódicas y disódicas, monopotásicas y dipotásicas o de amonio, o los peróxidos orgánicos, tales como los hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo, el hidroperóxido de terc-butilo, el hidroperóxido de p-mentilo o el hidroperóxido de cumilo, y también los peróxidos de dialquilo o de diarilo, tales como el peróxido de di-terc-butilo o de di-cumilo. Los compuestos azoicos utilizados son fundamentalmente el 2,2'-azobis(isobutironitrilo), el 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y el diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde al V-50 de Wako Chemicals). Los agentes oxidantes adecuados para los sistemas iniciadores redox son fundamentalmente los peróxidos especificados anteriormente. Los agentes reductores correspondientes que pueden utilizarse son compuestos de azufre con un estado de oxidación bajo, tales como sulfitos de metales alcalinos, por ejemplo, sulfito de potasio y/o de sodio, hidrogenosulfitos de metales alcalinos, por ejemplo, hidrogenosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos de metales alcalinos, por ejemplo, metabisulfito de potasio y/o de sodio, formaldehidosulfoxilatos, por ejemplo, formaldehidosulfoxilato de potasio y/o de sodio, sales de metales alcalinos, concretamente sales de potasio y/o de sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, por ejemplo, hidrogenosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, tales como sulfato de hierro(II), sulfato de hierro(II) y amonio, fosfato de hierro(II), enodios, tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico, y sacáridos reductores, tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona.

- 40 Los iniciadores de radicales libres preferentes son los peróxidos inorgánicos, en especial los peroxodisulfatos, y los sistemas iniciadores redox.

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

- 45 La cantidad de iniciador de radicales libres requerida en el procedimiento de la invención para la polimerización en emulsión de las etapas i) y iii), de este modo la primera y la segunda etapa de polimerización, puede cargarse inicialmente en el recipiente de polimerización por completo. Sin embargo, también es posible no cargar nada o sólo una porción del iniciador de radicales libres, por ejemplo, no más del 30 % en peso, en especial no más del 20 % en peso, basado en la cantidad total de iniciador de radicales libres requerida en el medio de polimerización acuoso y a continuación, en condiciones de polimerización, durante la polimerización en emulsión de radicales libres de los monómeros M, añadir la cantidad total o cualquier cantidad residual restante, de acuerdo con el consumo, de modo discontinuo en una o más porciones o continuamente con velocidades de flujo constantes o variables.

- 50 La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de la invención se lleva a cabo normalmente a temperaturas comprendidas entre 0 y 170 °C. Las temperaturas empleadas suelen estar comprendidas entre 50 y 120 °C, en particular entre 60 y 120 °C y en especial entre 70 y 110 °C.

- 55 La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de la invención puede realizarse a una presión inferior, igual o superior a 1 atm (presión atmosférica), por lo que la temperatura de polimerización puede superar los 100 °C y llegar 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 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bares (absolutos)

o incluso valores superiores. Si las polimerizaciones en emulsión se realizan a presión reducida, se establecen presiones de 950 mbares, con frecuencia de 900 mbares y a menudo de 850 mbares (absolutos). Ventajosamente, la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de la invención se lleva a cabo a presión ambiente (aproximadamente 1 atm) con exclusión de oxígeno, por ejemplo, en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, en nitrógeno o argón.

La polimerización de las composiciones monoméricas M.a y M.b puede realizarse opcionalmente en presencia de agentes de transferencia de cadena, que son diferentes de los monómeros M0, que también pueden considerarse como agentes de transferencia de cadena. Se entiende que los agentes de transferencia de cadena son compuestos que transfieren radicales libres y que reducen el peso molecular de la cadena en crecimiento del polímero o que controlan el crecimiento de la cadena en la polimerización. En particular, dichos agentes de transferencia de cadena no deben tener un doble enlace polimerizable etilénicamente insaturado. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena son compuestos halogenados alifáticos y/o aralifáticos, por ejemplo, cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, tales como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, por ejemplo, etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 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-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, por ejemplo, 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, tales como bencenotiol, orto-, meta- o para-metilbencenotiol, ésteres de alquilo del ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico), tales como tioglicolato de 2-etilhexilo, ésteres de alquilo del ácido mercaptopropiónico, tales como propionato de octilo mercapto, así como 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 se utilizan aldehídos alifáticos y/o aromáticos, tales como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, tales como ácido oleico, dienos o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fácilmente extraíbles, por ejemplo, tolueno. Cualquier otro agente de transferencia de cadena se selecciona preferentemente entre los compuestos orgánicos tio, tales como los tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, los tioles sustituidos, por ejemplo el 2-hidroxietanotiol, los alquilesteres del ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico), tales como el tioglicolato de 2-etilhexilo, y los alquilesteres del ácido mercaptopropiónico, tales como el propionato de mercapto de octilo. Se da preferencia en particular a los ésteres alquílicos C₁-C₁₀ del ácido mercaptoacético y a los ésteres alquílicos C₁-C₁₀ del ácido mercaptopropiónico. Si está presente, cualquier otro agente de transferencia de cadena se utiliza en una cantidad del 0,01 al 5% en peso, en particular en una cantidad del 0,1 al 3% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros M polimerizados en todas las etapas del proceso.

Como alternativa, es posible utilizar mezclas de los agentes de transferencia de cadena antes mencionados que no alteren a los demás agentes de la mezcla. La cantidad total de agentes de transferencia de cadena utilizados opcionalmente en la etapa i) del proceso de la invención, basado en la cantidad total de monómeros M.a, no superará en general el 7 % en peso, en particular el 5 % en peso. De la misma forma, la cantidad total de agentes de transferencia de cadena utilizados opcionalmente en la etapa iii) del proceso de la invención, basado en la cantidad total de monómeros M.b, no superará en general el 2 % en peso, en particular el 1 % en peso. Sin embargo, en determinados casos son adecuadas cantidades más elevadas. De la misma manera, es posible también que, durante un cierto periodo de la reacción de polimerización, la cantidad de agente de transferencia de cadena añadida a la reacción de polimerización pueda exceder el valor del 1 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros.

Preferentemente, los monómeros M se polimerizan por medio de una polimerización en emulsión de radicales acuosa en presencia de al menos un emulsionante E. Este emulsionante sirve para estabilizar la emulsión de los monómeros y las partículas poliméricas del látex polimérico. Además del emulsionante E, durante el procedimiento de la invención también puede estar presente un tensioactivo polimérico, también denominado "coloide protector". Por coloides protectores, a diferencia de los emulsionantes, se entienden compuestos poliméricos con pesos moleculares superiores a 2000 g/mol, mientras que los emulsionantes suelen tener pesos moleculares inferiores. El emulsionante E es aniónico o no iónico o mezclas de emulsionantes no iónicos y aniónicos.

Los emulsionantes aniónicos suelen llevar al menos un grupo aniónico, que se selecciona entre grupos fosfato, fosfonato, sulfato y sulfonato. Los emulsionantes aniónicos, que tienen al menos un grupo aniónico, se utilizan normalmente en forma de sus sales de metales alcalinos, especialmente de sus sales de sodio o en forma de sus sales de amonio.

Los emulsionantes aniónicos preferentes son los emulsionantes aniónicos, que llevan al menos un grupo sulfato o sulfonato. Asimismo, pueden utilizarse emulgentes aniónicos que tengan al menos un grupo fosfato o fosfonato, como emulgentes aniónicos únicos o en combinación con uno o más emulgentes aniónicos que tengan 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, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de sulfatos de alquilo, en especial de sulfatos de alquilo C₈-C₂₂,
- 5 • las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de monoésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados C₂-C₃, en especial de monoésteres sulfúricos de alcoholes C₈-C₂₂ C₂-C₃ alcoxilados, que tengan preferentemente un nivel de etoxilación C₂-C₃ (nivel de OE) en el intervalo comprendido entre 2 y 40,
- las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de monoésteres sulfúricos de alquilfenoles C₂-C₃ alcoxilados, en especial de monoésteres sulfúricos de alquilfenoles C₄-C₁₈ C₂-C₃ alcoxilados (nivel de OE preferentemente de 3 a 40),
- 10 • las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de ácidos alquilsulfónicos, en especial de ácidos alquilsulfónicos C₈-C₂₂,
- las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de ésteres de dialquilo, en especial de ésteres de dialquilo C₄-C₁₈ del ácido sulfosuccínico,
- las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de ácidos alquilbencenosulfónicos, en especial de ácidos alquilbencenosulfónicos C₄-C₂₂, y
- 15 • las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de éteres difenólicos mono- o disulfonados sustituidos con alquilo, por ejemplo, de éteres de bis(ácido fenilsulfónico) con un grupo alquilo C₄-C₂₄ en uno o ambos anillos aromáticos. Estos últimos son de dominio público, por ejemplo, del documento US-A-4 269 749 y están disponibles en el mercado, por ejemplo, como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company);

20 El término C₂-C₃ alcoxilado antes mencionado significa que los compuestos están etoxilados, propoxilados o coetoxilados/propoxilados. En otras palabras, el término C₂-C₃ alcoxilado significa que los compuestos respectivos se obtienen por medio de un proceso que introduce un grupo polietilenoóxido, un grupo polipropilenoóxido o un grupo poli(etilenoóxido-co-propilenoóxido).

Ejemplos de emulsionantes aniónicos, que llevan un grupo fosfato o fosfonato, incluyen, pero no se limitan a las siguientes sales se seleccionan de los siguientes grupos:

- 25 • las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de fosfatos de mono- y dialquilo, en especial fosfatos de alquilo C₈-C₂₂,
- las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de monoésteres fosfóricos de alcoholes C₂-C₃ alcoxilados, que tengan preferentemente un nivel de alcoxilación en el intervalo de 2 a 40, en especial en el intervalo de 3 a 30, por ejemplo, monoésteres fosfóricos de alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados, que tengan preferentemente un nivel de etoxilación (nivel de OE) en el intervalo de 2 a 40, monoésteres fosfóricos de alcoholes C₈-C₂₂ propoxilados, que tengan preferentemente un nivel de propoxilación (nivel de OP) en el intervalo de 2 a 40, y monoésteres fosfóricos de alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados-co-propoxilados, que tengan preferentemente un nivel de etoxilación (nivel de OE) en el intervalo de 1 a 20 y un nivel de propoxilación comprendido entre 1 y 20,
- 30 • las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de monoésteres fosfóricos de alquilfenoles C₂-C₃ alcoxilados, en especial monoésteres fosfóricos de alquilfenoles C₄-C₁₈ C₂-C₃ alcoxilados (nivel de OE preferentemente de 3 a 40),
- las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de ácidos alquilsulfónicos, en especial ácidos alquilsulfónicos C₈-C₂₂ y
- 35 • las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de ácidos alquilbencenosulfónicos, en especial ácidos alquilbencenosulfónicos C₄-C₂₂,
- 40 • las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de ácidos alquilbencenosulfónicos, en especial ácidos alquilbencenosulfónicos C₄-C₂₂.

Los emulgentes aniónicos E preferentes se seleccionan entre los grupos siguientes:

- las sales, en especial las sales de metales alcalinos y de amonio, de sulfatos de alquilo, en especial de sulfatos de alquilo C₈-C₂₂,
- 45 • las sales, especialmente las sales de metales alcalinos, de monoésteres sulfúricos de alcoholes C₂-C₃ alcoxilados, especialmente de monoésteres sulfúricos de alcoholes C₈-C₂₂ C₂-C₃ alcoxilados, que tienen preferentemente un nivel de OE en el intervalo de 2 a 40,
- de monoésteres sulfúricos de alquilfenoles C₂-C₃ alcoxilados, en especial de monoésteres sulfúricos de alquilfenoles C₄-C₁₈ C₂-C₃ alcoxilados (nivel de OE preferentemente de 3 a 40),

- de ácidos alquilbencenosulfónicos, en especial de ácidos (alquilo C₄-C₂₂)bencenosulfónicos, y
- de éteres difenólicos mono- o disulfonados, sustituidos con alquilo, por ejemplo, de éteres bis(ácido fenilsulfónico) con un grupo alquilo C₄-C₂₄ en uno o ambos anillos aromáticos.

5 Los emulsionantes E adecuados también pueden ser emulsionantes no iónicos. Los emulsionantes no iónicos adecuados son, por ejemplo, los emulsionantes no iónicos aralifáticos o alifáticos, por ejemplo

- Mono-, di- y trialquilfenoles alcoxilados C₂-C₃ (nivel OE de 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₁₀),
- alcoxilatos C₂-C₃, es decir, etoxilatos, propoxilatos o etoxilato-co-propoxilatos, de alcoholes de cadena larga (nivel OE de 3 a 100, radical alquilo: C₈-C₃₆),
- homo- y copolímeros de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Estos pueden comprender las unidades de óxido de alquilenos copolimerizadas en distribución aleatoria o en forma de bloques.

Entre los emulsionantes no iónicos, se da preferencia a los C₂-C₃ alcoxilados de alcanos de cadena larga, en particular a aquellos en los que el radical alquilo C₈-C₃₀ tiene un nivel medio de alcoxilación de 5 a 100 y, entre estos, se da preferencia particular a los que tienen un radical alquilo lineal C₁₂-C₂ y un nivel medio de alcoxilación de 10 a 50, y también a los monoalquilfenoles C₂-C₃ alcoxilados.

15 Además, también pueden utilizarse emulsionantes copolimerizables. Los emulsionantes copolimerizables adecuados se divulgan, por ejemplo, en WO 2016/042116. Tales emulsionantes copolimerizables suelen tener una fracción etilénicamente insaturada que es polimerizable y/o copolimerizable.

20 Un primer grupo de emulsionantes copolimerizables son los ésteres de fosfato de polietilenglicol y monoacrilatos y/o ésteres de fosfonato de monoacrilatos de polietilenglicol. Los productos disponibles comercialmente son los emulgentes Maxemul[®] y Sipomer[®] PAM. Otro grupo de emulsionantes copolimerizables son los polioxialquilenil éter sulfatos. Los productos disponibles comercialmente son los emulsionantes Latemul[®] PD. Otro grupo de emulsionantes copolimerizables son los alcoxisulfonatos de alquilo insaturados ramificados y/o los alcoxisulfatos de alquilo insaturados ramificados. Los productos disponibles comercialmente son los emulsionantes Adeka[®] Reasoap.

Tales emulsionantes copolimerizables se utilizan normalmente en cantidades bastante pequeñas.

25 Preferentemente, el emulgente E comprende al menos un emulgente 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 emulsionantes aniónicos. 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, que lleva al menos un grupo sulfato o sulfonato, es preferentemente de al menos el 50% en peso, basado en el 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, basado en el peso total de tensioactivos aniónicos utilizados en el procedimiento de la presente invención.

35 Preferentemente, los emulsionantes E comprenden menos del 20% en peso, especialmente no más del 10% en peso, de tensioactivos no iónicos, basándose en la cantidad total de emulsionantes E utilizados en el procedimiento de la presente invención, y especialmente no comprenden ningún tensioactivo no iónico. En otra 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, estando 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.

40 Preferentemente, el emulsionante E se utilizará en una cantidad tal que la cantidad de emulsionante esté en el intervalo de 0,2 a 5% en peso, especialmente en el intervalo de 0,5 a 3% en peso, basado en la cantidad total de monómeros M polimerizados en el procedimiento de la presente invención.

45 Por supuesto, en el procedimiento de la presente invención pueden utilizarse adicionalmente otros tensioactivos diferentes de los emulgentes E. Otros tensioactivos adecuados pueden encontrarse en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Substances], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, p. 192-208. Otros tensioactivos adecuados son, por ejemplo, los tensioactivos copolimerizables, como los éteres alílicos y vinílicos de polietilenglicoles con o sin tapón y también los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con polietilenglicoles con o sin tapón funcionales al OH, por ejemplo la gama de productos Bisomer de GEO Specialty Chemicals.

50 El emulsionante E suele estar presente en la primera etapa de polimerización y/o en la segunda etapa de polimerización. Preferentemente, un emulsionante E está presente en la primera y en la segunda etapa de polimerización, donde el emulsionante puede ser el mismo o diferente. Más preferentemente, al menos un emulsionante E está presente tanto en la primera como en la segunda etapa de polimerización.

- De acuerdo con la invención, la polimerización radical en emulsión de los monómeros M, en particular de la composición monomérica M.a de la primera etapa de polimerización, pero frecuentemente también de la(s) composición(es) monomérica(s) M.b de la segunda o ulterior etapa de polimerización, se lleva a cabo por medio del denominado proceso de alimentación, lo que significa que al menos el 95%, en particular al menos el 98% o la cantidad total de la respectiva composición monomérica M.a y M.b a polimerizar se dosifica a la reacción de polimerización en condiciones de polimerización durante un periodo de dosificación. Es evidente que junto con la composición de monómeros, al menos una porción del emulsionante E también se dosifica a la reacción de polimerización durante el periodo.
- Por condiciones de polimerización se entiende generalmente aquellas temperaturas y presiones bajo las cuales la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se desarrolla con una tasa de polimerización suficiente. Dependen especialmente 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 forma que siempre esté presente un número suficiente de radicales iniciadores para iniciar o mantener la reacción de polimerización.
- La polimerización en emulsión por radicales libres de la invención se efectúa normalmente en un medio de polimerización acuoso que, además de agua, comprende al menos una sustancia con actividad de superficie, los denominados tensioactivos, para estabilizar la emulsión de los monómeros y las partículas poliméricas del látex polimérico. Los tensioactivos adecuados se mencionan en la presente memoria descriptiva.
- Con frecuencia, resulta ventajoso que la dispersión polimérica acuosa obtenida al término de la polimerización de los monómeros M se someta a un tratamiento posterior para reducir el contenido residual de monómeros. Este tratamiento posterior se efectúa de modo químico, por ejemplo, completando la reacción de polimerización mediante un sistema iniciador de radicales libres más eficaz (conocido como postpolimerización) y/o de modo físico, por ejemplo, extrayendo la dispersión acuosa de polímero con vapor o gas inerte. Los procedimientos químicos y físicos correspondientes son conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, a partir de los documentos EP 771328 A, DE 19624299 A, DE 19621027 A, DE 19741184 A, DE 19741187 A, DE 19805122 A, DE 19828183 A, DE 19839199 A, DE 19840586 A y DE 19847115 A. La combinación de tratamientos posteriores químico y físico tiene la ventaja de que elimina no sólo los monómeros etilénicamente insaturados no convertidos, sino también otros componentes orgánicos volátiles (COV) perturbadores de la dispersión acuosa del polímero.
- Además, podría ser adecuado formular la dispersión polimérica con un agente de postcurado. Idealmente, dicho agente de postcurado, también denominado agente de postreticulación, dará lugar a una reacción de reticulación durante y/o después de la formación de la película mediante la formación de enlaces coordinados o covalentes con sitios reactivos en la superficie de las partículas poliméricas.
- Los agentes reticulantes, que son adecuados para proporcionar la postreticulación, son, por ejemplo, compuestos que tienen al menos dos grupos funcionales seleccionados entre grupos oxazolina, amino, aldehído, aminoxi, carbodiimida, aziridinilo, epóxido e hidrazida, derivados o compuestos que tienen grupos acetoacetilo. Estos reticulantes reaccionan con sitios reactivos de los polímeros de la dispersión polimérica que portan grupos funcionales complementarios en el polímero, capaces de formar un enlace covalente con el reticulante.
- Los sistemas adecuados son conocidos por los expertos. Alternativamente, la post-reticulación puede lograrse por medio de la adición de sales inorgánicas de metales polivalentes, en particular los haluros y sulfatos de calcio o zinc.
- Como los polímeros contenidos en la dispersión polimérica de la invención portan grupos carboxilo, la postreticulación puede lograrse por medio de la formulación de la dispersión polimérica con una o más policarbodiimidas, tal como se describe en los documentos US 4977219, US 5047588, US 5117059, EP 0277361, EP 0507407, EP 0628582, US 5352400, US 2011/0151128 y US 2011/0217471. Se supone que la reticulación se basa en la reacción de los grupos carboxilo de los polímeros con las policarbodiimidas. La reacción suele dar lugar a reticulaciones covalentes que se basan predominantemente en enlaces de N-acilurea (J.W. Taylor y D.R. Bassett, en E.J. Glass (ed.), Technology for Waterborne Coatings, ACS Symposium Series 663, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1997, capítulo 8, páginas 137 a 163).
- Asimismo, como las partículas poliméricas contenidas en la dispersión polimérica de la presente invención portan grupos carboxilo procedentes de los monómeros M2, un agente de postcurado adecuado puede ser también un polímero soluble en agua o dispersable en agua que porte grupos oxazolina, por ejemplo, los polímeros descritos en los documentos US 5300602 y WO 2015/197662.
- La postreticulación también se puede conseguir por analogía con el documento EP 1227116, que describe composiciones acuosas de revestimiento de dos componentes que contienen un polímero aglutinante con grupos funcionales ácido carboxílico e hidroxilo y un reticulante polifuncional con grupos funcionales seleccionados entre grupos isocianato, carbodiimida, aziridinilo y epoxi.
- Si el polímero de la dispersión polimérica porta un grupo ceto, por ejemplo, mediante el uso de un monómero M3.3b, tal como diacetona acrilamida (DAAM), la postreticulación puede conseguirse formulando la dispersión polimérica acuosa con una o más dihidrazidas, en particular, de un ácido dicarboxílico alifático, tal como la dihidrazida del ácido

adípico (DHAD), tal como se describe en los documentos US 4931494, US 2006/247367 y US 2004/143058. Estos componentes reaccionan básicamente durante y después de la formación de la película, aunque puede producirse cierto grado de reacción previa.

5 Otros sistemas de reticulación reversibles se basan en compuestos metálicos o semimetálicos, por ejemplo, sales metálicas de metales polivalentes, tales como el zinc, o compuestos semimetálicos, como silicatos de alquilo, ácido bórico y similares. Estos compuestos metálicos o semimetálicos pueden reaccionar con grupos funcionales de la superficie de las partículas poliméricas, tales como grupos hidroxilo, carboxilato o carboxamida, dando lugar a una reticulación de las partículas poliméricas. En el documento EP 0709441, por ejemplo, se describen sistemas adecuados.

10 Otros agentes adecuados para conseguir el postcurado incluyen:

- epoxisilanos para reticular los grupos carboxílicos del polímero;
- dialdehídos, tales como el glioxal para reticular grupos urea o grupos acetoacetoxi, tales como los derivados de los monómeros M3.3a o M3.3b según se definen en la presente memoria descriptiva, en particular (met)acrilato de ureido o (met)acrilato de acetoacetoxietilo; y
- 15 • di- y/o poliaminas para reticular grupos ceto o grupos epoxi, tales como las derivadas de los monómeros M3.3b o M3.8 definidos en la presente memoria descriptiva.

Se describen sistemas adecuados, por ejemplo, en los documentos EP 0789724, US 5516453 y US 5498659.

20 El proceso para producir la dispersión polimérica acuosa se lleva a cabo preferentemente para obtener el polímero de la etapa i) con un peso molecular medio en peso M_w en el intervalo de 1000 a 50000 g/mol y/o con una polidispersidad $PD = M_w/M_n$ de $< 2,5$.

25 El proceso se realiza preferentemente para obtener las partículas poliméricas contenidas en la dispersión polimérica acuosa con una fase polimérica A formada por la composición monomérica M.a y una fase polimérica B formada por la composición monomérica M.b. Preferentemente, la fase polimérica A tiene una temperatura de transición vítrea $T_g(A)$, y la fase polimérica B tiene una temperatura de transición vítrea $T_g(B)$, donde la diferencia $T_g(A) - T_g(B)$ es de al menos 10 K, donde $T_g(A)$ y $T_g(B)$ son temperaturas teóricas de transición vítrea determinadas por la ecuación de Fox.

La composición monomérica M.a que forma la fase polimérica A se elige preferentemente de manera que la temperatura teórica de transición vítrea $T_g(A)$ se encuentre en el intervalo de 0 a 150°C, preferentemente en el intervalo de 25 a 150°C, más preferentemente en el intervalo de 50 a 150°C.

30 La composición monomérica M.b que forma la fase polimérica B se elige preferentemente de manera que la temperatura teórica de transición vítrea $T_g(B)$ se encuentre en el intervalo de -50 a 120°C. En este caso, la diferencia $T_g(A) - T_g(B)$ es de al menos 10 K.

35 Las realizaciones preferentes de las dispersiones poliméricas acuosas son las mencionadas en la presente memoria descriptiva, en particular las que se describen con respecto al procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva.

La dispersión polimérica acuosa preferentemente tiene contenidos de sólidos poliméricos en el intervalo de 35 a 55 % en peso. El contenido de polímero puede determinarse experimentalmente secando 2 g de la dispersión de polímero en un crisol de aluminio a 1320 °C durante 22 h según la norma ISO 124:2014(en).

40 La dispersión polimérica acuosa comprende preferentemente partículas poliméricas contenidas en la dispersión polimérica acuosa, donde las partículas poliméricas tienen una fase polimérica A formada por la composición monomérica M.a y una fase polimérica B formada por la composición monomérica M.b.

45 La dispersión polimérica acuosa comprende preferentemente partículas poliméricas que tienen al menos dos temperaturas de transición vítrea, a saber, una temperatura de transición vítrea superior $T_g(A)$ y una temperatura de transición vítrea inferior $T_g(B)$. Por supuesto, las partículas también pueden tener otra temperatura de transición vítrea $T_g(C)$, que puede estar por encima de $T_g(A)$, entre $T_g(A)$ y $T_g(B)$ o por debajo de $T_g(B)$.

Preferentemente, la fase polimérica A tiene una temperatura de transición vítrea $T_g(A)$, y la fase polimérica B tiene una temperatura de transición vítrea $T_g(B)$, en la que la diferencia $T_g(A) - T_g(B)$ es de al menos 10 K, en la que $T_g(A)$ y $T_g(B)$ son temperaturas de transición vítrea teóricas determinadas por la ecuación de Fox.

50 Más preferente, la temperatura de transición vítrea $T_g(A)$ está en el intervalo de 0 a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 25 a 150 °C, más preferentemente en el intervalo de 50 a 150 °C y la temperatura de transición vítrea $T_g(B)$ está en el intervalo de -50 °C a 120 °C, preferentemente en el intervalo de -30 a 80 °C, siempre que $T_g(B) - T_g(A)$ sea al menos 10 K. En una realización preferente las partículas tienen

- una temperatura de transición vítrea $T_g(A)$ está en el intervalo de 0 °C a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 25°C a 150°C, más preferentemente en el intervalo de 50°C a 150°C.
- una temperatura de transición vítrea $T_g(B)$ comprendida entre -50 y 120°C, preferentemente entre -30 y 80°C.

5 En una realización preferida, las partículas poliméricas contenidas en la dispersión polimérica obtenida por el procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva comprenden

- del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 10 al 60% en peso, basado en el peso total de las partículas poliméricas, de la fase polimérica que tiene la temperatura de transición vítrea inferior $T_g(A)$ y
 - del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 30 al 90 % en peso, preferentemente del 40 al 90% en peso, basado en el peso total de las partículas poliméricas, de la fase polimérica que tiene la temperatura de transición vítrea inferior $T_g(B)$ y
 - del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0 al 30 % en peso, basado en el peso total de las partículas poliméricas, de la fase polimérica que tiene la temperatura de transición vítrea $T_g(C)$.
- 10
- 15 En caso de que las partículas no comprendan una fase polimérica que tenga una temperatura de transición vítrea $T_g(C)$, las partículas comprenden
- del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso, basado en el peso total de las partículas poliméricas, de la fase polimérica que tiene la temperatura de transición vítrea $T_g(A)$ y
 - del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 50 al 90% en peso, basado en el peso total de las partículas poliméricas, de la fase de polímero que tiene la temperatura de transición vítrea más baja $T_g(B)$.
- 20

Preferentemente, la masa molecular media en peso M_w de los polímeros obtenidos de la etapa i) está en el intervalo de 1000 a 50000 g/mol con una polidispersidad PD de < 2,5.

- 25 Los polímeros obtenidos a partir de la etapa iii) o de cualquier otra etapa suelen tener una masa molecular media en peso M_w superior a la de los polímeros obtenidos a partir de la etapa i). Preferentemente, la masa molecular media en peso M_w de los polímeros obtenidos de la etapa iii) es de al menos 15000 g/mol, más preferentemente de al menos 25000 g/mol y puede ser de hasta 5×10^6 g/mol o superior. La polidispersidad de los polímeros obtenidos de la etapa iii) puede ser menor o mayor que la polidispersidad de los polímeros obtenidos de la etapa i). Preferentemente, la polidispersidad de los polímeros obtenidos de la etapa iii) es mayor que la de los polímeros obtenidos de la etapa i).
- 30

Los polímeros obtenidos de la etapa iii) pueden ser completamente solubles en THF o no completamente solubles en THF. Normalmente, los polímeros obtenidos de la etapa iii) son al menos parcialmente solubles en THF.

- 35 El tamaño de partícula medio en volumen de las dispersiones poliméricas acuosas del año de acuerdo con la presente invención, determinado por DLS, está típicamente en el intervalo de 20 a 500 nm, en particular en el intervalo de 20 a 300 nm y preferentemente en el intervalo de 50 a 300 nm.

Las dispersiones poliméricas acuosas obtenibles por el proceso descrito en la presente memoria descriptiva son particularmente útiles para las siguientes aplicaciones:

- como componente de pinturas, y/o
 - como componente de revestimientos, en particular barnices transparentes, revestimientos arquitectónicos y/o
 - como aglutinante o co-aglutinante en una composición de revestimiento a base de agua.
- 40

Un uso particularmente preferente de las dispersiones de acuerdo con la invención es el uso como aglutinante o co-aglutinante, preferentemente en composiciones de revestimiento a base de agua.

Las realizaciones preferentes son las mencionadas en la presente memoria descriptiva, en particular las que se describen con respecto al procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva.

- 45 Otro objeto de la presente invención son las composiciones de revestimiento a base de agua que contienen una dispersión de monómeros M etilénicamente insaturados polimerizados obtenibles por medio del procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva.

Las composiciones de revestimiento a base de agua incluyen tanto las pinturas a base de agua como los barnices a base de agua.

Las pinturas a base de agua usualmente contienen, además de la dispersión polimérica, al menos un sólido en partículas seleccionado entre pigmentos y cargas, en particular al menos un pigmento y opcionalmente al menos una carga. Por el contrario, una capa transparente es una composición de revestimiento a base de agua, que no contiene ningún pigmento o carga.

La composición líquida a base de agua suele comprender la dispersión polimérica acuosa y agua. La composición líquida no suele contener ningún compuesto orgánico volátil. En caso de que estén presentes compuestos orgánicos volátiles, la concentración de dichos compuestos suele ser inferior al 0,2 % en peso, preferentemente inferior al 0,1 % en peso, más preferentemente inferior al 0,05 % en peso, sobre la cantidad total de la composición de recubrimiento de base acuosa. Un compuesto volátil según la invención es un compuesto que tiene un punto de ebullición a 1013 mbar inferior a 250 °C.

Los pigmentos para los fines de la presente invención son colorantes prácticamente insolubles, finamente dispersos, orgánicos o preferentemente inorgánicos de acuerdo con la definición de la norma alemana DIN 55944. Ejemplos de pigmentos son en particular los pigmentos inorgánicos, tales como

- pigmentos blancos, como el dióxido de titanio (C.I. Pigmento blanco 6), blanco de cinc, óxido de cinc de grado pigmentario; sulfuro de cinc, litopona; blanco de plomo; además, cargas blancas, como sulfato de bario y CaCO₃, que también se denominan pigmentos blancos inorgánicos en el contexto de la presente invención,
- pigmentos negros, tales como el negro de óxido de hierro (C.I. Pigmento negro 11), negro de hierro y manganeso, negro de espinela (C.I. Pigmento negro 27), negro de humo (C.I. Pigmento negro 7);
- pigmentos colorantes, tales como el óxido de cromo, el verde de hidrato de óxido de cromo; el verde de cromo (C.I. Pigmento verde 48); verde cobalto (C.I. Pigmento verde 50); verde ultramar; azul cobalto (C.I. Pigmento azul 28 y 36); azul ultramar, azul de hierro (C.I. Pigmento azul 27), azul de manganeso, violeta ultramar, violeta de cobalto, violeta de manganeso, óxido de hierro rojo (C.I. Pigmento rojo 101); sulfoseleniuro de cadmio (C.I. Pigmento rojo 108); rojo de molibdato (C.I. Pigmento rojo 104); rojo ultramar,
- óxido de hierro marrón, marrón mixto, fases de espinela y corindón (C.I. Pigmento marrón 24, 29 y 31), naranja cromo;
- óxido de hierro amarillo (C.I. Pigmento amarillo 42); amarillo de níquel titanio (C.I. Pigmento amarillo 53; C.I. Pigmento amarillo 157 y 164); amarillo de cromo y titanio; sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio y cinc (C.I. Pigmento amarillo 37 y 35); amarillo de cromo (C.I. Pigmento amarillo 34), amarillo de cinc, cromatos de metales alcalinotérreos; amarillo de Nápoles; vanadato de bismuto (C.I. Pigmento amarillo 184);
- pigmentos de interferencia, tales como pigmentos de efecto metálico basados en plaquetas metálicas recubiertas, pigmentos de brillo perlado basados en plaquetas de mica recubiertas de óxido metálico y pigmentos de cristal líquido.

Las composiciones también pueden comprender mezclas de dos o más pigmentos diferentes, en cuyo caso es preferente que al menos un pigmento sea inorgánico. Los pigmentos suelen estar en forma de partículas. Los pigmentos pueden seleccionarse entre pigmentos brutos, es decir, pigmentos sin tratar y sin sintetizar. Las partículas de pigmento pueden tener una forma regular o irregular en la que, por ejemplo, las partículas pueden tener una forma esférica o sustancialmente esférica o una forma de aguja (acicular).

Las composiciones de revestimiento a base de agua también pueden contener una o más cargas. Algunos ejemplos de cargas adecuadas son aluminosilicatos, tales como feldspatos, silicatos, tales como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos de metales alcalinotérreos, tales como carbonato de calcio, por ejemplo, en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos de metales alcalinotérreos, tales como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En las composiciones de revestimiento de la invención, se prefieren naturalmente las cargas finamente divididas.

Las cargas pueden utilizarse en forma de componentes individuales. En la práctica, sin embargo, se han descubierto mezclas de cargas especialmente útiles, por ejemplo, carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Las pinturas brillantes suelen contener sólo pequeñas cantidades de cargas muy finamente divididas o no contienen ninguna carga. Las cargas también incluyen agentes opacificantes que merman considerablemente el brillo deseado. Los agentes opacificantes suelen ser transparentes y pueden ser orgánicos o inorgánicos. Algunos ejemplos de agentes opacificantes son los silicatos inorgánicos, por ejemplo, las marcas Syloid® de W. R. Grace & Company, y Acematt® de Evonik GmbH. Los agentes opacificantes orgánicos pueden obtenerse, por ejemplo, en BYK-Chemie GmbH con las marcas Ceraflour® y Ceramat®, y en Deuteron GmbH con la marca Deuteron MK®.

La proporción de pigmentos y cargas en las composiciones de revestimiento de base acuosa puede describirse de una manera conocida *per se* por medio de la concentración en volumen de pigmento (CVP). La CVP describe la proporción entre el volumen de pigmentos (VP) y cargas (VC) en relación con el volumen total, que consiste en los

volúmenes de aglutinante (VA), pigmentos (VP) y cargas (VC) en una película de recubrimiento seca en porcentaje:

$$CVP = (VP + VC) \times 100 / (VP + VC + VA).$$

- 5 Las composiciones fuente tienen una concentración en volumen de pigmento (CVP) de al menos 5, en especial de al menos 10. Preferentemente, la CVP no superará un valor de 60, en especial de 40, y se encuentra específicamente en el intervalo de 5 a 60 o de 5 a 40. Sin embargo, los efectos de la invención de las dispersiones poliméricas también se manifiestan en barnices que suelen tener un contenido de pigmento/carga inferior al 5 % en peso, sobre el barniz y, en correspondencia, tienen una CVP inferior a 5.

Las composiciones acuosas de revestimiento de la invención también pueden comprender auxiliares habituales. Las sustancias auxiliares habituales dependerán del tipo de revestimiento de manera bien conocida e incluyen, entre otras:

- 10
- agentes humectantes o dispersantes,
 - sustancias auxiliares de la formación de película, también denominados coalescentes,
 - agentes niveladores,
 - biocidas y
 - antiespumantes.

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

- 20 Los auxiliares de película adecuados son disolventes y plastificantes. Los plastificantes, a diferencia de los disolventes, son poco volátiles y tienen preferentemente un punto de ebullición a 1013 mbares superior a 250 °C, mientras que los disolventes son más volátiles que los plastificantes y tienen preferentemente un punto de ebullición a 1013 mbares inferior a 250 °C. Las sustancias auxiliares de la formación de película adecuadas son, por ejemplo, trementina, aceite de pino, propilenglicol, etilenglicol, butilglicol, acetato de butilglicol, diacetato de butilglicol, butildiglicol, butilcarbitol, 1-metoxi-2-propanol, monoisobutirato de 2,2,2-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol®) y los éteres y ésteres de glicol, disponibles en el mercado, por ejemplo, en BASF SE con los nombres Solvenon® y Lusolvan® y Loxanol®, y en Dow con el nombre comercial Dowanol®. La cantidad es preferentemente <5 % en peso y más preferentemente <1 % en peso, sobre la formulación global. También es posible realizar la formulación sin sustancias auxiliares de la formación de película, éstas se seleccionan preferentemente entre los plastificantes. Con frecuencia, las composiciones de
- 25
- 30 revestimiento no requieren sustancias auxiliares de la formación de película.

Otros auxiliares y componentes adecuados se describen, por ejemplo, en J. Bieleman en "Additives for Coatings", Wiley-VCH, Weinheim, 2000 en T. C. Patton en "Paint Flow and Pigment Dispersions", 2ª edición, John Wiley & Sons, 1978; y por M. Schwartz y R. Baumstark en "Water based Acrylates for Decorative Coatings", Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 2001.

- 35 En una realización preferente, la composición comprende al menos una dispersión polimérica acuosa como se define en la presente memoria descriptiva y comprende además un agente modificador reológico. Los agentes modificadores reológicos adecuados incluyen polímeros espesantes asociativos y modificadores reológicos no asociativos. La composición líquida acuosa comprende preferentemente un agente espesante seleccionado del grupo que consiste en espesantes asociativos y opcionalmente un espesante no asociativo.

- 40 La presente invención también se relaciona con un procedimiento de preparación de un revestimiento en una superficie. Este procedimiento suele incluir

(a) aplicando a la superficie una composición que comprende una dispersión de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados M obtenibles por el proceso descrito en la presente memoria descriptiva, y

(b) dejar secar la composición para producir el recubrimiento.

- 45 Las realizaciones preferentes son las mencionadas en la presente memoria descriptiva, en particular las que se describen con respecto al procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva.

Si la composición líquida es una pintura, ésta puede utilizarse para proporcionar un revestimiento decorativo basado en superficies arbitrarias, en particular para el revestimiento de paredes o techos interiores o exteriores o para el revestimiento de madera, metal y plástico. Las composiciones de recubrimiento de base acuosa pueden aplicarse a los sustratos a recubrir de la manera habitual, por ejemplo, aplicándolas con brochas o rodillos, mediante pulverización, inmersión, aplicación con cilindros o recubrimiento con barras sobre el sustrato deseado.

50

Habitualmente, el revestimiento de sustratos se lleva a cabo de tal manera que el sustrato se recubre en primer lugar con una composición de revestimiento de base acuosa de la invención, y después el revestimiento acuoso así obtenido se somete a una etapa de secado, en especial dentro del intervalo de temperaturas entre ≥ -10 y ≤ 50 °C, ventajosamente entre ≥ 5 y ≤ 40 °C y en especial ventajosamente entre ≥ 10 y ≤ 35 °C.

5 **Ejemplos**

La invención se ilustrará por medio de los siguientes ejemplos no limitante.

1. Analítica:

1.1 Contenido en sólidos

- 10 El contenido en sólidos se determinó secando una cantidad definida de la dispersión polimérica acuosa (aproximadamente 2 g) hasta un peso constante en un crisol de aluminio con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm a 120 °C en una cabina de secado (aproximadamente 2 horas). Se realizaron dos mediciones distintas. El valor indicado en el ejemplo es la media de las dos mediciones.

1.2 Diámetro de las partículas

- 15 El tamaño de partícula, así como su distribución, se determina por medio de dispersión cuasielástica de la luz ("quasielastic light scattering", QELS), también conocida como dispersión dinámica de la luz ("dynamic light scattering", DLS). El procedimiento de medición se describe en la norma ISO 13321:1996. La determinación puede llevarse a cabo utilizando un calibrador de partículas de alto rendimiento ("High-Performance Particle Sizer", HPPS). Los detalles se mencionan más arriba.

1.3 Temperatura de transición vítrea

- 20 La temperatura de transición vítrea se determinó por el procedimiento CDB (Calorimetría Diferencial de Barrido) mediante el uso de los siguientes parámetros: 20 K/min, medición del punto medio, ISO 11357-2:2013 por medio de un instrumento CDB (serie Q 2000 de TA instruments).

1.4 Peso molecular:

El peso molecular puede determinarse por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG).

- 25 Las muestras se disolvieron en una solución al 0,1% en peso de ácido trifluoroacético en tetrahidrofurano (THF) hasta una concentración de 2 mg/mL. Esta configuración CPG consistió en una bomba, un detector de índice de refracción (Agilent 1100) y tres columnas en serie (PLgel MEZCLADO-B con intervalo operativo 500 Da - 107 Da), así como una columna de guarda (PLgel). Los cromatogramas se obtuvieron a 35°C mediante el uso de un flujo de eluyente de 1 mL/min (el mismo eluyente que para la preparación de las muestras). Antes de la inyección (100 µl), las muestras se filtraron con un filtro de nailon de 0,20 µm. El equipo se calibró mediante el uso de patrones estrechos de poliestireno, y los valores indicados se refieren a esta calibración.

1.5 Lixiviación

Las películas se moldearon basado en un sustrato de polietileno con un espesor húmedo de 400 µm y se secaron a 23°C y 55% de humedad relativa (h.r.) durante 3 semanas.

- 35 Después de retirarlas del sustrato, las películas se cortaron en trozos iguales y se colocaron en agua durante 24 horas. Posteriormente, las películas se secaron hasta peso constante para medir la cantidad disuelta en la fase acuosa. Los valores indicados se expresan como porcentajes en peso respecto a las películas iniciales. Las mismas películas se colocaron posteriormente en amoníaco acuoso 0,1 mol/l durante 24 horas, se secaron hasta peso constante para evaluar los porcentajes que podían solubilizarse en medio básico. Las pruebas se repitieron dos veces y los valores indicados son la media de las mediciones. Los valores pueden considerarse con un error de $\pm 0,1\%$ para la lixiviación en agua y de $\pm 0,3\%$ para la lixiviación en amoníaco acuoso 0,1 mol/l.

2. Preparación de dispersiones poliméricas

Ejemplo 1 (E1):

- 45 Un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de medición y regulación de temperatura se cargó a 20-25°C (temperatura ambiente) con 527,0 g de agua desionizada y 8,3 g de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 15% en peso, y esta carga inicial se calentó a 95°C bajo una corriente moderada de nitrógeno con agitación. Una vez alcanzada dicha temperatura, se añadieron 8,9 g de una solución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7% en peso y se agitó el lote durante cinco minutos. Posteriormente, con la temperatura mantenida, se dosificaron 10,9 g de una solución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7% en peso en paralelo con la corriente de alimentación 1 durante 40

minutos a un caudal constante. Tras el final de ambas corrientes de alimentación, se tomó una pequeña muestra del recipiente para medir la distribución de pesos moleculares del polímero producido, y a continuación se dejó reaccionar la mezcla de polimerización a 95°C durante 10 minutos más.

- 5 A continuación, se mezcló con 22,1 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en peso. A continuación, la mezcla se dejó reaccionar a 95°C durante otros 10 minutos más. Posteriormente, se dosificaron 24,5 g de una solución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7% en peso en paralelo con la corriente de alimentación 2 durante 90 minutos a un caudal constante. Tras el final de ambas corrientes de alimentación, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar a 95°C durante otros 60 minutos.

- 10 De este modo, la dispersión polimérica acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 260 µm.

Corriente de alimentación 1 (mezcla homogénea de):

130.2 g de agua desionizada

7.0 g de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 15% en peso

11.7 g de 2-(bromometil)acrilato de etilo

- 15 139.5 g de metacrilato de butilo

18.6 g de estireno

27.9 g de ácido metacrílico

Corriente de alimentación 2 (mezcla homogénea de):

229.4 g de agua desionizada

- 20 9.5 g de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 15% en peso

434.0 g de metacrilato de butilo

- 25 La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 40,0 % en peso. El peso molecular medio en número Mn del polímero tomado al final de la corriente de alimentación 1 fue de 2200 Da, y el peso molecular medio en peso Mw fue de 4600 Da, con un pico máximo a 4400 Da. El peso molecular medio en número Mn de la dispersión polimérica final fue de 6200 Da, y el peso molecular medio en peso Mw fue de 17400 Da, con un pico máximo a 15800 Da.

Ejemplo 2 (E2)

La preparación del ejemplo 2 fue la misma que para la preparación del ejemplo 1, con la diferencia de que en la corriente de alimentación 1 se utilizaron 8,7 g de 2-(bromometil)acrilato de etilo en lugar de 11,7 g.

- 30 La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 39,9 % en peso. El peso molecular medio en número del polímero tomado al final de la corriente de alimentación 1 fue de 3500 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 6900 Da, con un pico máximo a 7100 Da. El peso molecular medio en número de la dispersión polimérica final fue de 11600 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 24600 Da, con un pico máximo a 20900 Da.

Ejemplo 3 (E3)

La preparación del ejemplo 3 fue la misma que para la preparación del ejemplo 1, con la diferencia de que en la corriente de alimentación 1 se utilizaron 124,0 g de agua desionizada en lugar de 130,2 g, y 5,8 g de 2-(bromometil)acrilato de etilo en lugar de 11,7 g.

- 40 La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 39,9 % en peso. El peso molecular medio en número del polímero tomado al final de la corriente de alimentación 1 fue de 5600 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 11900 Da, con un pico máximo a 10600 Da. El peso molecular medio en número de la dispersión polimérica final fue de 16200 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 29900 Da, con un pico máximo a 27500 Da.

Ejemplo 4 (E4)

- 45 La preparación del ejemplo 4 fue la misma que para la preparación del ejemplo 1, con la diferencia de que en la corriente de alimentación 1 se utilizaron 124,0 g de agua desionizada en lugar de 130,2 g, y 5,8 g de 2-(bromometil)acrilato de etilo en lugar de 11,7 g. En la corriente de alimentación 2 se utilizaron 434,0 g de acrilato de butilo en lugar de 434,0 g de metacrilato de butilo.

La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 39,9 % en peso. El polímero obtenido es casi insoluble en THF.

Ejemplo 5 (E5)

5 La preparación del ejemplo 5 fue la misma que para la preparación del ejemplo 1, con la diferencia de que en la corriente de alimentación 1 se utilizaron 124,0 g de agua desionizada en lugar de 130,2 g, y 5,8 g de 2-(bromometil)acrilato de etilo en lugar de 11,7 g. En la corriente de alimentación 2 se utilizaron 217,0 g de acrilato de butilo y 217,0 g de metacrilato de metilo en lugar de 434,0 g de metacrilato de butilo.

10 La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 39,9 % en peso. El polímero obtenido es parcialmente soluble en THF. El peso molecular medio en número de la dispersión polimérica (parte soluble) fue de 6700 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 103000 Da, con un pico máximo a 61100 Da.

Ejemplo 6 (E6)

15 La preparación del ejemplo 6 fue la misma que para la preparación del ejemplo 1, con la diferencia de que en la corriente de alimentación 1 se utilizaron 124,0 g de agua desionizada en lugar de 130,2 g, y 5,8 g de 2-(bromometil)acrilato de etilo en lugar de 11,7 g. En la corriente de alimentación 2 se utilizaron 86,8 g de acrilato de butilo y 347,2 g de metacrilato de butilo en lugar de 434,0 g de metacrilato de butilo.

La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 39,9 % en peso. El polímero obtenido es parcialmente soluble en THF. El peso molecular medio en número de la dispersión polimérica (parte soluble) fue de 15600 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 185000 Da, con un pico máximo a 67000 Da.

Ejemplo 7 (E7)

20 Un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de medición y regulación de temperatura se cargó a 20-25°C (temperatura ambiente) con 527,0 g de agua desionizada y 8,3 g de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 15% en peso, y esta carga inicial se calentó a 95°C bajo una corriente moderada de nitrógeno con agitación. Una vez alcanzada dicha temperatura, se añadieron 8,9 g de una solución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7% en peso y se agitó el lote durante cinco minutos. Posteriormente, con la temperatura mantenida, se dosificaron 10,9 g de una solución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7% en peso en paralelo con la corriente de alimentación 1 durante 40 minutos a un caudal constante. Tras el final de ambas corrientes de alimentación, se tomó una pequeña muestra del recipiente para medir la distribución de pesos moleculares del polímero producido, y a continuación se dejó reaccionar la mezcla de polimerización a 95°C durante 10 minutos más. A continuación, se mezcló con 22,1 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en peso. A continuación, la mezcla se dejó reaccionar a 95°C durante otros 10 minutos más. Posteriormente, se dosificaron 24,5 g de una solución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7% en peso en paralelo con la corriente de alimentación 2 durante 90 minutos a un caudal constante. Tras el final de ambas corrientes de alimentación, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar a 95°C durante otros 60 minutos. De este modo, la dispersión polimérica acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 260 µm.

Corriente de alimentación 1 (mezcla homogénea de):

35 130.2 g de agua desionizada
7.0 g de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 15% en peso
15.1 g de 2,3-dibromopropeno fuerza 80% en peso
139.5 g de metacrilato de butilo
18.6 g de estireno
40 27.9 g de ácido metacrílico

Corriente de alimentación 2 (mezcla homogénea de):

229.4 g de agua desionizada
9.5 g de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 15% en peso
434.0 g de metacrilato de butilo

45 La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 39,9 % en peso. El peso molecular medio en número del polímero tomado al final de la corriente de alimentación 1 fue de 2900 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 4200 Da, con un pico máximo a 6100 Da. El peso molecular medio en número de la dispersión polimérica final fue de 6400 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 20500 Da, con un pico máximo a 17400 Da.

Ejemplo 8 (E8)

La preparación del ejemplo 8 fue la misma que para la preparación del ejemplo 7, con la diferencia de que en la corriente de alimentación 1, se utilizaron 11,3 g de 2,3-dibromopropeno al 80% en peso en lugar de 15,1 g. En la corriente de alimentación 2, se utilizaron 86,8 g de acrilato de butilo y 347,2 g de metacrilato de butilo en lugar de 434,0 g de metacrilato de butilo.

La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 39,9 % en peso. El peso molecular medio en número del polímero tomado al final de la corriente de alimentación 1 fue de 3900 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 8600 Da, con un pico máximo a 8300 Da. El peso molecular medio en número de la dispersión polimérica final fue de 12900 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 88600 Da, con un pico máximo a 29500 Da.

Ejemplo comparativo 1 (C1)

Un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de medición y regulación de la temperatura se cargó a 20-25°C (temperatura ambiente) con 718,2 g de agua desionizada, y esta carga inicial se calentó a 60°C. Cuando se hubo alcanzado esa temperatura, se añadieron 180,2 g de polímero acrílico de estireno obtenido como "Joncryl® 680" de BASF SE bajo agitación. Posteriormente, se añadieron 55,4 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en peso, y la mezcla se mantuvo en agitación a 60°C durante 4 horas. Después, el recipiente se calentó a 80°C bajo una corriente moderada de nitrógeno.

Una vez alcanzada dicha temperatura, se añadieron 54,2 g de una solución acuosa de peroxodisulfato sódico al 4,7% en peso, y se agitó el lote durante cinco minutos. Posteriormente, con la temperatura mantenida, se dosificaron 126,4 g de una solución acuosa de peroxodisulfato sódico al 4,7% en peso durante 150 minutos a un caudal constante en paralelo con 420,0 g de metacrilato de butilo durante 120 minutos a un caudal constante. Una vez finalizada la corriente de alimentación de peroxodisulfato sódico, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar a 80°C durante otros 120 minutos. De este modo, la dispersión polimérica acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 260 µm.

La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 40,0 % en peso. El peso molecular medio en número de la dispersión polimérica final fue de 5200 Da, y el peso molecular medio en peso fue de 75400 Da, resultante de una distribución bimodal de pesos moleculares con picos máximos en 5000 Da y 99400 Da.

Ejemplo comparativo 2 (C2)

Un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de medición y regulación de temperatura se cargó a 20-25°C (temperatura ambiente) con 510,0 g de agua desionizada y 8,0 g de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 15% en peso, y esta carga inicial se calentó a 80°C bajo una corriente moderada de nitrógeno con agitación. Una vez alcanzada dicha temperatura, se añadieron 42,8 g de una solución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7% en peso y se agitó el lote durante cinco minutos. Posteriormente, con la temperatura mantenida, se dosificó la corriente de alimentación 1 durante 40 minutos a un caudal constante. Tras el final de la corriente de alimentación 1, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar a 80°C durante 10 minutos más. A continuación, se mezcló con 21,1 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en peso. A continuación, la mezcla se dejó reaccionar a 80°C durante otros 10 minutos más. A continuación, la corriente de alimentación 2 se dosificó durante 90 minutos a un caudal constante. Tras el final de la corriente de alimentación 2, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar a 80°C durante otros 120 minutos. De este modo, la dispersión polimérica acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 260 µm.

Corriente de alimentación 1 (mezcla homogénea de):

120.0 g de agua desionizada

6.8 g de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 15% en peso

6,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

135.0 g de metacrilato de metilo

18.0 g de estireno

27.0 g de ácido metacrílico

Corriente de alimentación 2 (mezcla homogénea de):

222.0 g de agua desionizada

9.2g de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 15% en peso 420,0 g de metacrilato de butilo

La dispersión polimérica acuosa obtenida tenía un contenido en sólidos del 40,0 % en peso. El peso molecular medio en número de la dispersión polimérica final fue de 9200 Da, y el peso molecular medio en peso del mismo polímero fue de 154000 Da, resultante de una distribución bimodal de pesos moleculares con picos máximos a 11500 Da y 84000 Da.

5 **Ejemplo 3 Comparativo (C3):**

La preparación del ejemplo comparativo 3 fue la misma que para la preparación del ejemplo comparativo 1 con la diferencia de que 420,0 g de metacrilato de butilo se sustituyeron por una mezcla de 210 g de acrilato de butilo y 210 g de metacrilato de metilo y que se utilizó un copolímero de estireno, alfa-metilestireno y ácido acrílico con un peso molecular medio en peso de aproximadamente 8500 Da y un valor ácido de aproximadamente 210 mg KOH/g de resina.

Ejemplo 4 Comparativo (C4):

La preparación del ejemplo comparativo 4 fue la misma que para la preparación del ejemplo comparativo 2 con la diferencia de que 420,0 g de metacrilato de butilo se sustituyeron por una mezcla de 210 g de acrilato de butilo y 210 g de metacrilato de metilo.

15 **2. Preparación de las fórmulas**

Se prepararon las siguientes formulaciones:

320.7 ‰ en peso aglutinante (como polímero seco),

18.0 ‰ en peso cosolvente, por ejemplo butildiglicol

6.0 ‰ en peso cosolvente, por ejemplo, el producto Texanol

20 2.0 ‰ en peso tensioactivo, por ejemplo, el producto Byk 346 (contenido en sólidos del 52 % en peso)

4. antiespumante 0 ‰ en peso, por ejemplo Tego Foamex 810 (contenido en sólidos del 100 % en peso)

3.5 ‰ en peso antiespumante, por ejemplo Tegy Airex 902W (contenido de sólidos de 22-26 % en peso)

5.0 ‰ en peso Estabilizador UV, por ejemplo el producto Tinuvin 1130 (contenido en sólidos del 100 % en peso)

12.5 ‰ en peso agente mateante, por ejemplo el producto Acematt TA 100 (contenido en sólidos del 100 % en peso)

25 12.5 ‰ en peso agente mateante, por ejemplo el producto Deuteron MK (contenido en sólidos del 100 % en peso)

1.5 ‰ en peso. amoníaco (25 % en peso en agua)

5.8 - 28,0 ‰ en peso modificador reológico, por ejemplo el producto Rheovis PU 1190 (contenido de sólidos de 34 % en peso). Utilizado únicamente en las formulaciones F1 a F4.

30 5.0 - 18,5 ‰ en peso modificador reológico, por ejemplo el producto Rheovis PE 1330 (contenido de sólidos del 30 por ciento en peso). Utilizado únicamente en las formulaciones F5 y F6.

Como componente aglutinante se han utilizado los siguientes componentes:

F1:	Ejemplo 2 del documento WO 2016/042116
F2:	idem F1, pero con 18,2 g de metacrilato de metilo en lugar de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo en la alimentación 2 y sin la adición final de la solución acuosa de dihidrazida de ácido adípico
F3:	Ejemplo comparativo C4:
F4:	Ejemplo comparativo C3:
F5:	Ejemplo E6
F6:	Ejemplo E8

4. Resultados

35 Cuando se hace una determinación del material disuelto en medio básico (inmersión de las películas en amoníaco acuoso 0,1 mol/l durante 7 días y determinación del cambio de peso) de las películas libres obtenibles vertiendo la

dispersión en un molde de caucho y secándola hasta peso constante a 60°C, se encontró que la pérdida de peso, para el ejemplo E1, está muy por debajo de la de los ejemplos comparativos C1 y C2 (para E1 menos del 1% basado en el peso de la película seca; para C1 y C2 más del 15%, basado en el peso de la película seca).

4 Resultados de las pruebas de lixiviación

- 5 Las pruebas de lixiviación descritas en la sección 1.5 dieron los siguientes resultados:

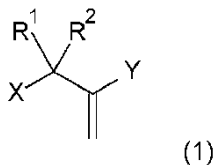
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Lixiviación en agua	1,2 %	1,3 %	2,8 %	4,1 %	0,5 %	1,8 %
Lixiviación en amoníaco (solución 0,1 mol/l en agua)	5,6 %	31,5 %	22,7 %	31,4 %	6,6 %	7,7 %

El proyecto que ha dado lugar a esta solicitud ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención Núm. 642514.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una dispersión polimérica acuosa de monómeros M etilénicamente insaturados polimerizados, donde los monómeros M comprenden

a) al menos un monómero M0 que se selecciona entre los compuestos de fórmula 1,



en el que

X es Cl o Br,

Y es H, alquilo C₁-C₁₀, Cl, Br, OS(O)₂R⁴, o C(=O)OR⁵,

R¹ es H o alquilo C₁-C₁₀;

R² es H o alquilo C₁-C₁₀;

R³ es alquilo C₁-C₁₀,

R⁴ es alquilo C₁-C₁₀ y

R⁵ es alquilo C₁-C₂₀,

b) al menos un monómero M1 el cual se selecciona entre monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados que tienen una solubilidad en agua desionizada de 60 g/L como máximo a 25°C y 1 bar, y son diferentes de los monómeros M0

c) al menos un monómero M2 que se selecciona entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen un grupo ácido carboxílico,

d) opcionalmente uno o más monómeros M3 etilénicamente insaturados, que son diferentes de los monómeros M0, M1 y M2,

en el que el proceso comprende:

i) una primera etapa de polimerización en emulsión acuosa por radicales de una primera composición de monómeros M.a, la cual comprende

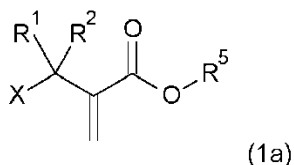
al menos 0,1% en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M0,

al menos el 1 % en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M2,

ii) neutralizar al menos el 50% de los grupos de ácido carboxílico derivados de los monómeros M2 del polímero de la etapa i) por medio de la adición de una base, y posteriormente

iii) al menos una etapa adicional de polimerización por emulsión radical acuosa de una segunda composición monomérica M.b en presencia del polímero de la etapa ii).

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los monómeros M0 se seleccionan entre compuestos de fórmula 1a,



en donde

R² es H;

R³ es H o metilo,

R⁵ es alquilo C₁-C₁₀,

X es Cl, Br.

- 5 3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de monómeros M.a consiste en:
- a) del 0,1 % al 10 % en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M0,
- b) del 70 % al 98,9% en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M1,
- 10 c) del 1 % al 20% en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M2,
- d) del 0 al 20 % en peso, basado en el peso total contenidos en la composición de monómeros M.a, de al menos un monómero M3;
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 15 en el que la composición monomérica M.b comprende
- a) del 90 % al 100% en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.b, de al menos un monómero M1,
- b) del 0 % al 2% en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.b, de al menos un monómero M2,
- 20 c) del 0 % al 10% en peso, basado en el peso total de la composición de monómeros M.b, de al menos un monómero M3,
- en el que la composición de monómeros M.b consiste en uno o más monómeros M1 o en una mezcla de monómeros M1 y M3.
- 25 5. Este proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros M1 se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de alquilo C₁-C₂₀ del ácido acrílico, ésteres de cicloalquilo C₅-C₂₀ del ácido acrílico, ésteres de alquilo C₁-C₂₀ del ácido metacrílico, ésteres de cicloalquilo C₅-C₂₀ del ácido metacrílico y monómeros aromáticos de vinilo, y mezclas de los mismos; y/o
- en el que los monómeros M2 se seleccionan del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen 4 a 6 átomos de carbono,
- 30 en el que, los monómeros M3 se seleccionan del grupo que consiste en
- amidas primarias de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono (monómeros M3.1),
 - 35 - N-C₁-C₁₀ alquilamidas de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono (monómeros M3.2),
 - monómeros monoetilénicamente insaturados con un grupo urea y/o un grupo ceto (monómeros M3.3),
 - ésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono /monómeros M3.4),
 - 40 - monómeros monoetilénicamente insaturados que lleven al menos un grupo mono-, di- y/o tri- C₁-C₄ alcoxilano (monómeros M3.5),
 - monómeros multietilénicamente insaturados (monómeros M3.6),
 - monómeros monoetilénicamente insaturados que tengan al menos un grupo ácido y/o una sal de los mismos (monómeros M3.7), con la condición de que sean diferentes de los monómeros M2,
 - 45 - monómeros monoetilénicamente insaturados que contengan al menos un grupo epoxi, preferentemente un grupo glicidilo (monómeros M3.8),
- y mezclas de los mismos.

6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la base que se utiliza en la etapa ii) es una base volátil, en la que en la etapa ii), la base se añade en una cantidad tal que resulta un pH en el intervalo de 5 a 10.
- 5 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros M comprenden
 - del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros M de la composición de monómeros M.a y
 - 5 a 95 % en peso, preferentemente 50 a 95 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros M, de la composición de monómeros M.b.
- 10 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que un emulsionante E está presente en la primera etapa de polimerización y/o en la segunda etapa de polimerización.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el peso molecular medio en peso Mw del polímero obtenido de la polimerización de la etapa i) está comprendido entre 1000 y 50000 g/mol.
- 15 10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera etapa de polimerización i) se realiza en presencia de un agente de transferencia de cadena, que no tiene ningún doble enlace etilénicamente insaturado.
11. Una dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse por medio del proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 20 12. La dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 11, en la que las partículas poliméricas contenidas en la dispersión polimérica acuosa tienen una fase polimérica A formada por la composición monomérica M.a y una fase polimérica B formada por la composición monomérica M.b, donde la fase polimérica A tiene una temperatura de transición vítrea Tg(A), y la fase polimérica B tiene una temperatura de transición vítrea Tg(B), donde la diferencia Tg(A) - Tg(B) es de al menos 10 K, donde Tg(A) y Tg(B) son temperaturas de transición vítrea teóricas determinadas por la ecuación de Fox.
- 25 13. La dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 12,
 - en la que la temperatura de transición vítrea Tg(A) está en el intervalo de 0 °C a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 25°C a 150°C, más preferentemente en el intervalo de 50°C a 150°C.
 - en la que la temperatura de transición vítrea Tg(B) está comprendida entre -50 y 120°C, preferentemente entre -30 y 80°C.
- 30 14. El uso de una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 como aglutinante o co-aglutinante, en particular en composiciones de revestimiento a base de agua.
15. Una composición de revestimiento a base de agua que contiene la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.
- 35 - que, preferentemente, contiene además al menos un pigmento y/o
- que, preferentemente, contiene además al menos una carga.