



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 177**

51 Int. Cl.:
C08K 3/32 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C04B 22/16 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04019142 .1**
86 Fecha de presentación : **12.08.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1518892**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54 Título: **Dispersiones poliméricas acuosas con un alto contenido de materiales sólidos, un procedimiento para su preparación y su utilización.**

30 Prioridad: **26.09.2003 DE 103 44 801**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73 Titular/es: **Celanese Emulsions GmbH**
Frankfurter Strasse 111
61476 Kronberg/Ts., DE

72 Inventor/es: **Apitz, Georg y**
Cabrera, Ivan

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

ES 2 277 177 T3

DESCRIPCIÓN

Dispersiones poliméricas acuosas con un alto contenido de materiales sólidos, un procedimiento para su preparación y su utilización.

5

El invento se refiere a dispersiones poliméricas con un alto contenido de materiales sólidos y una baja viscosidad, así como a un procedimiento para su preparación y su utilización, en particular como pegamento para suelos o como masa para juntas.

10

Las dispersiones poliméricas acuosas se emplean en un gran número de sectores de aplicación, por ejemplo, como material de base para tintas, barnices, pegamentos, como agente de forrado para papel o como aditivo en materiales de construcción.

15

La mayoría de las dispersiones tienen un contenido de materiales sólidos de 45 a 60% en peso. Como ventajas de tales dispersiones se han de considerar unos períodos de tiempo de desecación de las películas que son reducidos con respecto a dispersiones con unos contenidos más pequeños de materiales sólidos, así como unos menores costes de transporte.

20

En el caso de un contenido creciente de materiales sólidos, la viscosidad aumenta, no obstante, de una manera drástica y puede conducir durante la polimerización, junto a la formación de motas, incluso a la coagulación total de la dispersión.

25

A partir del estado de la técnica se conocen varios procedimientos para la preparación de dispersiones poliméricas muy concentradas con una viscosidad relativamente baja. En este caso, por regla general, se emplean unos látices de siembra mono- o multimodales, que sirven como base para la polimerización de por lo menos un monómero, o pasan a emplearse procedimientos de polimerización en emulsión, en los que se tiene que respetar un gran número de condiciones.

30

En el caso de la preparación de dispersiones poliméricas muy concentradas se pretende una distribución amplia y/o multimodal de los diámetros de las partículas, de tal manera que las partículas poliméricas rellenen lo mejor que sea posible el espacio que está a disposición, por ejemplo, en aproximación a un empaquetamiento esférico densísimo.

35

En el caso de los procedimientos conocidos de preparación, se tiene que superar frecuentemente la dificultad que consiste en que los diámetros de las partículas, que están presentes inicialmente o que han resultado entretanto, se adaptan unos a otros en el transcurso del proceso.

40

A partir del documento de solicitud de patente europea EP-A-784.060 se conoce un látex copolimérico con un contenido de materiales sólidos de por lo menos 67% en peso, el cual tiene a la temperatura ambiente una viscosidad de no más que 2.000 cP. Este látex copolimérico se obtiene mediante polimerización de monómeros con funcionalidad de carboxilo con otros monómeros insaturados etilénicamente en presencia de un emulsionante, realizándose que, en el caso de un grado de conversión de los monómeros de 40 a 60%, se añade una cantidad adicional del emulsionante.

45

A partir del documento de solicitud de patente internacional WO-A-96/11.234 se conoce una dispersión polimérica acuosa con unos contenidos de materiales sólidos de por lo menos 60% en peso y una distribución por lo menos bimodal de las partículas. Ésta se prepara mediante disposición previa de un látex de siembra, sobre el que se injertan monómeros polimerizables por radicales, formándose partículas grandes y de forma no esférica.

50

A partir del documento EP-A-81.083 se conoce un procedimiento, en el que se disponen previamente dos látices poliméricos con un diferente tamaño medio de partículas, y a continuación se polimerizan los monómeros.

55

El documento EP-A-554.832 describe la preparación de dispersiones poliméricas muy concentradas con un contenido de materiales sólidos de 40-70% en peso mediante copolimerización de acrilatos de alquilo y de comonómeros polares copolimerizables con éstos, efectuándose la copolimerización en presencia de un polímero hidrófobo y en presencia de un emulsionante copolimerizable.

60

A partir de los documentos EP-A-567.811, EP-A-567.819, EP-A-568.831 y EP-A-568.834 se conocen unos procedimientos para la preparación de dispersiones con unos altos contenidos de materiales sólidos, en cuyos casos se tiene que respetar en cada caso una serie de complicadas etapas de procedimiento.

En el caso del documento EP-A-567.811 se dispone previamente, por lo menos de manera parcial, un látex con partículas extremadamente finas y los monómeros se polimerizan mediando mantenimiento de varias condiciones muy complejas de procedimiento.

65

En el caso del documento EP-A-567.819 se dispone previamente una mezcla de látices de siembra con partículas de látex que tienen un tamaño de partículas de 400 nm y partículas de látex que tienen un tamaño de partículas de hasta 100 nm, y los monómeros se polimerizan mediando mantenimiento de unas condiciones muy complejas de procedimiento.

ES 2 277 177 T3

El documento EP-A-567.831 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones muy concentradas, disponiéndose previamente un látex con partículas gruesas y añadiéndose de manera dosificada un látex con partículas finas así como los monómeros.

5 El documento EP-A-568.834, finalmente, describe un procedimiento, en el que se disponen previamente dos látices de siembra, uno de los cuales contiene partículas poliméricas tanto con partículas gruesas, como también con partículas finas, y se añaden dosificadamente los monómeros.

10 Los procedimientos conocidos para la preparación de dispersiones muy concentradas tienen en común el hecho de que éstas tienen unas medidas relativamente complejas de procedimiento, frecuentemente en combinación con costosas técnicas para los látices de siembra.

15 En el caso de un conjunto de los procedimientos conocidos con anterioridad para la preparación de dispersiones poliméricas muy concentradas, se utilizan varios látices de siembra con diferentes tamaños de partículas, que se añaden en diferentes fases del procedimiento de polimerización.

20 En el caso de otro conjunto de procedimientos conocidos con anterioridad se produce *in situ* un látex de siembra y en un momento posterior del procedimiento de polimerización se provoca la nucleación de poblaciones de partículas secundarias y de otras poblaciones adicionales.

Partiendo de este estado de la técnica, con el presente invento se pone a disposición un procedimiento, con el que se pueden preparar de una manera sencilla unas dispersiones con un alto contenido de materiales sólidos, que están prácticamente exentas de motas y de materiales coagulados.

25 Además de esto, con el presente invento se pone a disposición un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas con un alto contenido de materiales sólidos, que se contenta sin el empleo de un látex de siembra.

30 Una misión adicional del presente invento es la puesta a disposición de dispersiones poliméricas prácticamente exentas de motas y de materiales coagulados, con un alto contenido de materiales sólidos y una baja viscosidad, que se secan o forman una película de manera especialmente rápida, lo que, en el caso de la utilización en formulaciones de pegamentos para suelos, se hace observable en una rápida aparición de una “tracción de filamentos”.

35 El presente invento se refiere a una dispersión polimérica acuosa, con una distribución por lo menos trimodal de tamaños de partículas, que se deriva de por lo menos un monómero insaturado etilénicamente, y con un contenido de materiales sólidos de por lo menos 60% en peso, referido a la dispersión polimérica, que contiene por lo menos una sal soluble en agua de un ácido fosforado.

40 El presente invento se refiere además a un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas con una distribución por lo menos trimodal de tamaños de partículas, mediante una polimerización en emulsión, polimerizándose por radicales por lo menos un monómero insaturado etilénicamente en una fase acuosa en presencia de por lo menos un emulsionante y de por lo menos un iniciador, caracterizado porque la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de por lo menos una sal soluble en agua de un ácido fosforado.

45 La elección de los monómeros insaturados etilénicamente, que son adecuados para la preparación de las dispersiones poliméricas conformes al invento, no es en sí crítica. Entran en cuestión todos los monómeros utilizados usualmente para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas, que se pueden combinar unos con otros de una manera conveniente correspondientemente a los requisitos de la práctica.

50 Típicos monómeros insaturados etilénicamente son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos insaturados, ésteres o respectivamente semiésteres de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente con alcoholes saturados, hidrocarburos alifáticos insaturados etilénicamente o hidrocarburos aromáticos con radicales insaturados etilénicamente, monómeros iónicos insaturados etilénicamente, monómeros no iónicos insaturados etilénicamente, así como otros monómeros insaturados etilénicamente, que no caen dentro de ninguna de las clases arriba mencionadas.

55 Preferidos monómeros insaturados etilénicamente son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 18 átomos de carbono, ésteres o respectivamente semiésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos de C₃-C₈ insaturados etilénicamente, con alcanoles de C₁-C₁₈ saturados, hidrocarburos aromáticos o alifáticos insaturados etilénicamente, que están eventualmente sustituidos con halógeno, o hidrocarburos aromáticos con radicales insaturados etilénicamente.

60 Como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 18 átomos de carbono se pueden emplear todos los monómeros conocidos para un experto en la especialidad.

65 No obstante, se prefieren especialmente ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo y 2-etil-hexanoato de vinilo; ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados, saturados, con 9, 10 u 11 átomos de carbono en el radical de ácido (®Ácidos Versáticos); ésteres vinílicos de ácidos grasos de cadena larga, saturados e insaturados, por ejemplo ésteres vinílicos de ácidos grasos con 8 a 18 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, laurato de vinilo y estearato de vinilo; ésteres vinílicos del ácido benzoico o del ácido p-terc.-butil-benzoico, así como

ES 2 277 177 T3

mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, mezclas de acetato de vinilo y de un ácido versático o de acetato de vinilo y laurato de vinilo. Se prefiere en particular el acetato de vinilo.

5 Como ésteres o respectivamente semiésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C₃-C₈ insaturados etilénicamente con alcanoles de C₁-C₁₈ saturados se pueden emplear todos los monómeros conocidos para un experto en la especialidad.

10 En este caso, se prefieren los ésteres o respectivamente los semiésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C₃-C₈ insaturados etilénicamente con alcanoles de C₁-C₁₂, siendo especialmente preferidos los ésteres o respectivamente los semiésteres con alcanoles de C₁-C₈ o cicloalcanoles de C₅-C₈. Alcanoles de C₁-C₁₈ adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, 1-butanol, 2-butanol, i-butanol, terc.-butanol, n-hexanol, 2-etil-hexanol, alcohol laurílico y alcohol estearílico. Cicloalcanoles adecuados son, por ejemplo, ciclopentanol y ciclohexanol.

15 Se prefieren en particular los ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotonico, del ácido maleico, del ácido itacónico y del ácido citracónico. Se prefieren en particular los ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico, tales como p. ej. un éster metílico de ácido (met)acrílico, un éster etílico de ácido (met)acrílico, un éster isopropílico de ácido (met)acrílico, un éster n-butílico de ácido (met)acrílico, un éster isobutílico de ácido (met)acrílico, un éster 1-hexílico de ácido (met)acrílico, un éster terc.-butílico de ácido (met)acrílico, un éster 2-etil-hexílico de ácido (met)acrílico, así como los ésteres del ácido maleico, tales como p. ej. el éster dimetílico de ácido maleico, el éster di-n-butílico de ácido maleico, el éster di-n-octílico de ácido maleico, y el éster di-2-etil-hexílico de ácido maleico.

Eventualmente, los ésteres mencionados pueden estar también sustituidos con grupos epoxi y/o hidroxilo.

25 Preferidos hidrocarburos alifáticos, insaturados etilénicamente, o hidrocarburos aromáticos con radicales insaturados etilénicamente, son eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, estireno, vinil-tolueno, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, siendo preferidos eteno y estireno.

30 Por monómeros iónicos insaturados etilénicamente, se entienden en la presente solicitud los monómeros insaturados etilénicamente, que tienen una solubilidad en agua de más que 50 g/l, de manera preferida de más que 80 g/l, a 25°C y 1 bar, y que, en una solución acuosa diluida a un pH de 2 y/o un pH de 11, se presentan como compuesto iónico en más de un 50%, de manera preferida en más de un 80%, o que, no obstante, a un pH de 2 y/o un pH de 11, se transforman en un compuesto iónico mediante protonación o desprotonación en más de un 50%, de manera preferida en más de un 80%.

35 Ejemplos de preferidos monómeros iónicos, insaturados etilénicamente, son los compuestos que llevan por lo menos un grupo de ácido carboxílico, de ácido sulfónico, de ácido fosfórico o de ácido fosfónico en vecindad directa con la unidad de doble enlace o que, no obstante, están unidos con ésta a través de un grupo espaciador.

40 Como ejemplos se han de mencionar: ácidos monocarboxílicos de C₃-C₈ insaturados etilénicamente, así como sus anhídridos, ácidos dicarboxílicos de C₅-C₈ insaturados etilénicamente, así como sus anhídridos, y semiésteres de ácidos dicarboxílicos de C₄-C₈ insaturados etilénicamente.

45 Se prefieren especialmente ácidos monocarboxílicos insaturados, tales como p. ej. ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus anhídridos; ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como p. ej. ácido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico, así como sus semiésteres con alcanoles de C₁-C₁₂, tales como, por ejemplo, maleato de monometilo y maleato de mono-n-butilo.

50 Otros preferidos monómeros iónicos, insaturados etilénicamente, son ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente, tales como ácido vinil-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico, ácido 2-acriloxi-etano-sulfónico y ácido 2-metacriloxi-etano-sulfónico, ácido 3-acriloxi- y 3-metacriloxi-propano-sulfónico, ácido vinil-benceno-sulfónico, así como ácidos fosfónicos insaturados etilénicamente, tales como un ácido vinil-fosfónico.

55 Además, junto a los ácidos mencionados, también se pueden emplear sus sales, de manera preferida sus sales de metales alcalinos o de amonio y, de manera especialmente preferida, sus sales de sodio, tales como, por ejemplo, las sales de sodio del ácido vinil-sulfónico y del ácido 2-acrilamido-propano-sulfónico.

60 Los mencionados ácidos libres, insaturados etilénicamente, se presentan en solución acuosa a un pH de 11 predominantemente en forma de sus bases conjugadas, en una forma aniónica, y se pueden designar, tal como las mencionadas sales, como monómeros aniónicos.

65 Por monómeros no iónicos, insaturados etilénicamente, se entienden en la presente solicitud los compuestos insaturados etilénicamente, que tienen una solubilidad en agua de menos que 80 g/l, de manera preferida de menos que 50 g/l, a 25°C y 1 bar, y que en la solución acuosa diluida a un pH de 2 y un pH de 11 se presentan predominantemente en una forma no iónica.

Como monómeros no iónicos, insaturados etilénicamente, se prefieren tanto las amidas de los ácidos carboxílicos mencionados en el contexto de los monómeros iónicos, insaturados etilénicamente, tales como, por ejemplo, (met)

ES 2 277 177 T3

acrilamida y acrilamida, así como N-vinil-lactamas solubles en agua, tales como, por ejemplo, N-vinil-pirrolidona, también los compuestos que, como compuestos insaturados etilénicamente, contienen unidades de poli(etilenglicoles) unidas por enlaces covalentes, tales como, por ejemplo, poli(etilenglicol)-mono- o -di-alil-éteres o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente con poli(alquilenglicoles).

5 Como otros monómeros insaturados etilénicamente, adicionales, que no caen dentro de una de las clases antes mencionadas, entran en cuestión, entre otros, monómeros que contienen grupos de siloxanos de la fórmula general $\text{RSi}(\text{CH}_3)_{0-2}(\text{OR}^1)_{3-1}$, teniendo R tiene el significado de $\text{CH}_2=\text{CR}^2-(\text{CH}_2)_{0-1}$ ó $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_{1-3}$, siendo R^1 es un radical alquilo con 3 a 12 átomos de C, ramificado o sin ramificar, eventualmente sustituido, que eventualmente
10 puede estar interrumpido por un grupo de éter, y representando R^2 H o CH_3 .

Además, como otros monómeros insaturados etilénicamente, adicionales, que no caen dentro de una de las clases antes mencionadas, entran en cuestión nitrilos de ácidos carboxílicos de C_3 - C_8 insaturados etilénicamente, tales como p. ej. acrilonitrilo y metacrilonitrilo, así como monómeros que mejoran la adhesión y monómeros reticuladores. Tam-
15 bién se pueden emplear dienos conjugados de C_4 - C_8 , tales como p. ej. 1,3-butadieno, isopreno y cloropreno, como monómeros insaturados etilénicamente.

A los monómeros que mejoran la adhesión pertenecen tanto los compuestos que tienen una unidad de acetoacetoxi unida por enlaces covalentes con el sistema de doble enlace, así como también los compuestos con grupos de urea
20 unidos por enlaces covalentes.

Los monómeros mediadores de la adhesión se pueden emplear eventualmente en unas proporciones de 0,1 a 10% en peso, de manera preferida de 0,5 a 5% en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros.

25 Como monómeros reticuladores se pueden emplear monómeros tanto bifuncionales como también polifuncionales. Ejemplos de ellos son ftalato de dialilo, maleato de dialilo, cianurato de trialilo, tetraaliloxietano, divinil-benceno, 1,4-di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de tri(etilenglicol), adipato de divinilo, (met)acrilato de alilo, crotonato de vinilo, metilen-bisacril-amida, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de pentaeritritol y tri(met)acrilato de trimetilopropano.

30 Los monómeros reticuladores se pueden emplear eventualmente en unas proporciones de 0,02 a 5% en peso, de manera preferida de 0,02 a 1% en eso, referidas a la cantidad total de los monómeros.

Al realizar la elección de los monómeros adecuados o de las combinaciones adecuadas de monómeros se han de
35 considerar los puntos de vista reconocidos generalmente para la preparación de dispersiones acuosas. Así, se ha de prestar atención en particular a que la elección de los monómeros para la preparación de copolímeros se ha de realizar de tal manera que, según sea la situación de los parámetros de la polimerización, se haya de esperar la formación de copolímeros.

40 Preferidos monómeros principales, insaturados etilénicamente, son ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con alcoholes univalentes saturados primarios y secundarios, con 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo con metanol, etanol, propanol, butanol, alcohol 2-etil-hexílico, así como con alcoholes cicloalifáticos así como con alcoholes grasos de cadena larga.

45 Otros preferidos monómeros insaturados etilénicamente, adicionales, que se emplean en combinación con los monómeros arriba descritos, son ácidos dicarboxílicos insaturados en α,β , tales como ácido maleico, ácido itacónico o ácido citracónico, así como sus mono- o diésteres con alcoholes alifáticos univalentes saturados, con 1 a 18 átomos de carbono.

50 La proporción de estos comonómeros en la cantidad total de monómeros es usualmente de hasta 20% en peso, de manera preferida de hasta 10% en peso, referida a la cantidad total de los monómeros empleados.

Otros monómeros insaturados etilénicamente, empleados de manera preferida, son ésteres vinílicos de ácidos gra-
55 sos saturados con uno a ocho átomos de carbono, tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo; ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados saturados con nueve a diez átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos grasos saturados o insaturados con diez a veinte átomos de carbono, tales como, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo; así como ésteres vinílicos del ácido benzoico y derivados sustituidos del ácido benzoico tales como p-terc.-butil-benzoato de vinilo. Se
60 prefiere en particular el acetato de vinilo.

Los mencionados ésteres vinílicos se pueden presentar en el polímero también unos junto a otros. La proporción de estos ésteres vinílicos en el polímero es, por regla general, de por lo menos 50% en peso, de manera preferida de por lo menos 80% en peso.

65 Otros comonómeros preferidos son α -olefinas con dos a dieciocho átomos de carbono, por ejemplo etileno, propileno o butileno; así como hidrocarburos aromáticos con un radical vinilo, tal como estireno, vinil-tolueno, vinil-xileno; así como hidrocarburos alifáticos insaturados halogenados, tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno.

ES 2 277 177 T3

La proporción de estos comonomeros en la cantidad total de monómeros es de hasta 50% en peso, de manera preferida de hasta 20% en peso.

5 Otros comonomeros preferidos son monómeros insaturados etilénicamente múltiples veces, tales como ftalato de dialilo, maleato de dialilo, cianurato de trialilo, tetraaliloxietano, divinil-benceno, 1,4-dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de trietilenglicol, adipato de divinilo, (met)acrilato de alilo, crotonato de vinilo, metilen-bis(met)acrilamida, (met)acrilato de hexanodiol, (met)acrilato de pentaeritritol y (met)acrilato de trimetilol-propano.

10 La proporción de estos comonomeros en la cantidad total de monómeros es, por regla general, de hasta 5% en peso, de manera preferida de 2 a 4% en peso.

15 De manera especialmente adecuada, se emplean comonomeros con grupos N-funcionales, entre ellos en particular (met)acrilamida, carbamato de alilo, acrilonitrilo, N-metilol-(met)acrilamida, N-metilol-carbamato de alilo, así como los N-metilol-ésteres, -alquil-éteres o bases de Mannich de la N-metilol-(met)acrilamida o del N-metilol-carbamato de alilo, ácido acrilamido-glicólico, éster metílico de ácido acrilamido-metoxi-acético, N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi-etil)-acrilamida, N-dimetilaminopropil-(met)acrilamida, N-metil-(met)acrilamida, N-butil-(met)acrilamida, N-ciclohexil-(met)acrilamida, N-dodecil-(met)acrilamida, N-bencil-(met)acrilamida, p-hidroxi-fenil-(met)acrilamida, N-(3-hidroxi-2,2-dimetil-propil)-(met)acrilamida, metacrilato de etil-imidazolidona, N-vinil-formamida y N-vinil-pirrolidona.

20 La proporción de estos comonomeros en la cantidad total de monómeros es, por regla general, de hasta 5% en peso, de manera preferida de 2 a 4% en peso.

25 Unos comonomeros aún más especialmente preferidos son monómeros con funcionalidades hidroxilo, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, así como sus aductos con óxido de etileno u óxido de propileno.

La proporción de estos comonomeros en la cantidad total de monómeros es, por regla general, de hasta 5% en peso, de manera preferida de 2 a 4% en peso.

30 Además, son especialmente adecuados los comonomeros reticulables a través de grupos carbonilo o autorreticulables, escogidos entre el conjunto formado por diacetona-acrilamida, acetoacetato de alilo, acetoacetato de vinilo, así como (met)acrilato de acetoacetoxi-etilo.

35 La proporción de estos comonomeros en la cantidad total de monómeros es, por regla general, de hasta 5% en peso, de manera preferida de 2 a 4% en peso.

40 La proporción de los monómeros insaturados etilénicamente o de las combinaciones de monómeros, que se emplean en el procedimiento conforme al invento, se ha de escoger de tal manera que se pueda alcanzar el contenido pretendido de materiales sólidos de la dispersión acuosa. En este caso, la cantidad total de un monómero se puede disponer previamente ya al comienzo de la polimerización en emulsión, o de manera preferida se dispone previamente una pequeña cantidad del monómero y el resto se añade después del comienzo de la polimerización en una o varias etapas y, de manera especialmente preferida, continuamente.

45 De manera preferida, la masa de los monómeros insaturados etilénicamente que se emplean es, referida a la masa total de la dispersión, de por lo menos 65% en peso, en particular de 65 a 75% en peso.

La polimerización conforme al invento de los monómeros insaturados etilénicamente se efectúa en presencia de por lo menos un emulsionante para el monómero insaturado etilénicamente. En este caso, se puede tratar de emulsionantes no iónicos y/o iónicos.

50 Emulsionantes no iónicos apropiados son emulsionantes no iónicos aralifáticos y alifáticos, tales como, por ejemplo, mono-, di- y tri-alquil-fenoles etoxilados (grado de OE (óxido de etileno): de 3 a 50, radical alquilo de C₄ a C₉). Compuestos etoxilados de alcoholes, de cadena larga (grado de OE: de 3 a 50, radical alquilo de C₈ a C₃₆), así como copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

55 Se prefieren los compuestos etoxilados de alcoholes de cadena larga (radical alquilo: de C₁₀ a C₂₂, grado medio de etoxilación: de 3 a 50), y entre ellos, de manera especialmente preferida, los que están constituidos sobre la base de alcoholes naturales, alcoholes de Guerbet u oxoalcoholes, con un radical alquilo de C₁₂-C₁₈ lineal o ramificado, y un grado de etoxilación de 8 a 50.

60 Otros emulsionantes adecuados se encuentran en la obra Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de química orgánica), tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe (Sustancias macromoleculares), editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192-208).

65 Entre los emulsionantes aniónicos se cuentan sales de metales alcalinos y de amonio de alquil-sulfatos (radical alquilo: de C₈ a C₁₈), alquil-fosfonatos (radical alquilo: de C₈ a C₁₈), de semiésteres de ácido sulfúrico o mono- y diésteres de ácido fosfórico con alcoholes etoxilados (grado de OE: de 2 a 50, radical alquilo: de C₈ a C₂₂), y con alquil-fenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, radical alquilo: de C₄ a C₉), de ácidos alquil-sulfónicos (radical alquilo:

ES 2 277 177 T3

de C₁₂ a C₁₈), de ácidos alquil-aril-sulfónicos (radical alquilo: de C₉ a C₁₈), de semiésteres de ácido sulfosuccínico y diésteres de ácido sulfosuccínico con alcanoles (radical alquilo: de C₈ a C₂₂) y con alcanoles etoxilados (grado de OE: de 2 a 50, radical alquilo: de C₈ a C₂₂), así como con alquil-fenoles no etoxilados y etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, radical alquilo: de C₄ a C₉).

5

Por regla general, los emulsionantes expuestos se emplean como mezclas técnicas, refiriéndose los datos acerca de la longitud del radical alquilo y de la cadena de OE al respectivo valor máximo de las distribuciones que se presentan en las mezclas.

10 Ejemplos de las mencionadas clases de emulsionantes son [®]Texapon K12 (lauril-sulfato de sodio de la entidad Cognis), [®]Emulsogen EP (alquil de C₁₃-C₁₇-sulfonato de la entidad Clariant), [®]Maranil A 25 IS (n-alquil (de C₁₀-C₁₃)-benceno-sulfonato de sodio, de la entidad Cognis), [®]Genapol liquid ZRO (alquil de C₁₂/C₁₄-éter-sulfato de sodio con 3 unidades de OE, de la entidad Clariant), [®]Hostapal BVQ-4 (sal de sodio de un éter-sulfato de nonil-fenol con 4 unidades de OE, de la entidad Clariant), Aerosol MA 80 (dihexil-sulfosuccinato de sodio, de la entidad Cytec
15 Industries), Aerosol A-268 (isodecil-sulfosuccinato de disodio de la entidad Cytec Industries) y Aerosol A-103 (sal de disodio de un semiéster del ácido sulfosuccínico con un nonil-fenol etoxilado de la entidad Cytec Industries).

Además de esto, se pueden utilizar emulsionantes tanto iónicos como también no iónicos que, como funcionalidad adicional, contienen una o varias unidades insaturadas con dobles enlaces, y que se pueden incorporar durante el
20 proceso de polimerización en las resultantes cadenas poliméricas. Estos compuestos designados como emulsionantes copolimerizables ("surfmeros") son conocidos, por regla general, para un experto en la especialidad. Ejemplos de ellos se encuentran en una serie de publicaciones (p. ej.: en "Reactive surfactants in heterophase polymerization" (Agentes tensioactivos reactivos en la polimerización en heterofase) de A. Guyot y colaboradores en Acta Polym. 1999, páginas 57-66) y son obtenibles comercialmente (p. ej. [®]Emulsogen R 208 de la entidad Clariant o Trem LF 40 de la entidad
25 Cognis).

Las proporciones de los emulsionantes empleados se sitúan dentro de los límites que se han de respetar usualmente.

30 Por regla general, se utiliza hasta aproximadamente un 10% en peso, de manera preferida hasta un 5% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros empleados para la preparación de las dispersiones.

En este caso, la cantidad total de emulsionante se puede disponer previamente ya al comienzo de la polimerización en emulsión o, de manera preferida, se dispone previamente al comienzo una parte del emulsionante y el resto se
35 añade, después de haber comenzado la polimerización, en una o varias etapas o de una manera continua. La adición se puede efectuar por separado o en común con otros componentes, tales como monómeros y/o iniciadores.

La polimerización conforme al invento de los monómeros insaturados etilénicamente se efectúa en presencia de por lo menos un iniciador para la polimerización por radicales del o de los monómero(s) insaturado(s) etilénicamente.

40 Como iniciadores para la polimerización por radicales para comenzar y continuar con la polimerización durante la preparación de las dispersiones, entran en consideración todos los iniciadores conocidos, que están en situación de comenzar una polimerización por radicales en emulsión acuosa.

En este caso se puede tratar de peróxidos, tales como p. ej. peroxodisulfatos de metales alcalinos, así como también
45 de compuestos azoicos.

Como iniciadores de la polimerización se pueden utilizar también los denominados iniciadores de tipo redox, que se componen de por lo menos un agente reductor orgánico y/o inorgánico y de por lo menos un peróxido y/o un
50 hidroperóxido, tal como p. ej. peróxido de terc.-butilo con compuestos sulfurados, tales como p. ej. la sal de sodio del ácido hidroximetano-sulfínico, sulfito de sodio, disulfito de sodio, tiosulfato de sodio y el aducto de acetona y un bisulfito, o peróxido de hidrógeno con ácido ascórbico o combinaciones de compuestos sulfurados tales como p. ej. Brüggolite[®] FF07 y FF06; como otros agentes reductores adicionales, que pueden formar radicales con peróxidos, se pueden emplear también azúcares reductores.

55 También se pueden utilizar sistemas combinados, que contienen una pequeña cantidad de un compuesto metálico soluble en el medio de polimerización, cuyo componente metálico puede aparecer en varios niveles de valencia, tales como p. ej. una mezcla de ácido ascórbico, sulfato de hierro(II) y peróxido de hidrógeno, utilizándose, en lugar del ácido ascórbico, también frecuentemente la sal de sodio del ácido hidroximetano-sulfínico, un aducto de acetona y un
60 bisulfito, sulfito de sodio, hidrógeno-sulfito de sodio o bisulfito de sodio y, en lugar de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, tales como p. ej. peróxido de terc.-butilo o peroxodisulfatos de metales alcalinos y/o peroxodisulfato de amonio. En lugar del mencionado aducto de acetona y un bisulfito se pueden emplear también otros aductos de bisulfitos conocidos para un experto en la especialidad, tales como los que se describen por ejemplo en el documento EP-A-778.290 y en las citas bibliográficas mencionadas en él.

65 Otros iniciadores adicionales preferidos son peroxodisulfatos, tales como p. ej. el peroxodisulfato de sodio.

La proporción de los iniciadores o de las combinaciones de iniciadores, que se emplean en el procedimiento conforme al invento, fluctúa en el marco que es usual para polimerizaciones en emulsión acuosa. Por regla general, la

ES 2 277 177 T3

proporción del iniciador empleado no sobrepasará un 2% en peso, referida a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar.

De manera preferida, la proporción de los iniciadores empleados, referida a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar, es de 0,05 a 1,0% en peso.

En este caso, la cantidad total de un iniciador se puede disponer previamente ya al comienzo de la polimerización en emulsión o, de manera preferida, se dispone previamente al comienzo una parte del iniciador y el resto se añade, después del comienzo de la polimerización, en una o varias etapas o de una manera continua. La adición se puede efectuar por separado o en común con otros componentes, tales como monómeros y/o emulsionantes.

La polimerización en emulsión de los monómeros insaturados etilénicamente se efectúa en presencia de por lo menos una sal soluble en agua de un ácido fosforado.

Por ésta se han de entender en el marco de esta memoria descriptiva unas sales que se derivan de un ácido fosforado arbitrario, tal como el ácido fosforoso, el ácido fosfónico, el ácido fosfínico o, de manera especialmente preferida, el ácido fosfórico.

Las sales empleadas conforme al invento son solubles en agua. Por ellas, se entienden en el marco de esta memoria descriptiva unas sales, que a 25°C son solubles en agua en por lo menos 10 g/l.

Conforme al invento, se emplean preferiblemente fosfatos arbitrarios, siempre y cuando que éstos sean solubles en agua. Por lo tanto, se puede tratar de monofosfatos o de polifosfatos en una forma lineal o cíclica (= metafosfatos). Además, se pueden emplear fosfatos condensados, que pueden ser ramificados o estar reticulados.

Como iones de signo contrario de las sales solubles en agua de ácidos fosforados, que se emplean conforme al invento, se pueden emplear unos cationes arbitrarios, siempre y cuando que las sales sean solubles en agua. Ejemplos de ellos son cationes de metales alcalinos o alcalino-térreos o cationes de amonio o fosfonio.

Se prefieren las sales de sodio, potasio y amonio.

Ejemplos de sales de ácidos fosforados, que se emplean de manera preferida, son monofosfatos de sodio, tales como dihidrógeno-monofosfato de monosodio, hidrógeno-monofosfato de disodio o monofosfato de trisodio, así como dihidrógeno-fosfato de disodio, difosfato de tetrasodio, trifosfato de pentasodio, o polifosfatos de sodio con un grado más alto de condensación, tales como la sal de Madrell, la sal de Graham o la sal de Kurrol, así como trimetafosfato de sodio y hexametafosfato de sodio, o las correspondientes sales de amonio de estos fosfatos.

Sales de ácidos fosforados, que se emplean de manera preferida, son fosfatos solubles en agua, inclusive los hidrógeno-fosfatos.

Ejemplos de ellas son los fosfatos de amonio, de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos solubles en agua, así como los correspondientes hidrógeno-fosfatos.

La proporción de las sales, empleadas conforme al invento, de un ácido fosforado o de sus combinaciones, se ha de escoger de tal manera que se pueda alcanzar el contenido pretendido de materiales sólidos. Por regla general, la proporción de las sales empleadas de ácidos fosforados no sobrepasará un 5% en peso, referida a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar.

De manera preferida, la proporción de las sales empleadas de ácidos fosforados, referida a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar, es de 0,1 a 2,0% en peso.

En este caso, la cantidad total de una sal soluble en agua de ácidos fosforados se puede disponer previamente ya al comienzo de la polimerización en emulsión, o una parte de la sal soluble en agua de ácidos fosforados se dispone previamente al comienzo y el resto se añade, después del comienzo de la polimerización, en una o varias etapas o de una manera continua. La adición se puede efectuar por separado o en común con otros componentes, tales como monómeros y/o emulsionantes y/o iniciadores.

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear, junto a emulsionantes, eventualmente también coloides protectores. En el caso de los coloides protectores se trata de compuestos poliméricos, por regla general con unos pesos moleculares mayores que 2.000 g/mol, al contrario de lo cual, en el caso de los emulsionantes, se trata de compuestos de bajo peso molecular, cuyos pesos moleculares relativos se sitúan por regla general por debajo de 2.000 g/mol.

Ejemplos de coloides protectores son sustancias naturales poliméricas, tales como almidones, goma arábiga, alginatos o tragacanto; sustancias naturales poliméricas modificadas, tales como metil-, etil-, hidroxietil- o carboximetil-celulosa o almidones modificados por medio de ácidos saturados o epóxidos; sustancias poliméricas sintéticas, tales como un poli(alcohol vinílico) (con o sin un contenido residual de acetilo) o un poli(alcohol vinílico) esterificado

ES 2 277 177 T3

o acetalizado parcialmente, o eterificado con radicales saturados; así como polipéptidos, tales como gelatinas, pero también, una poli(vinil-pirrolidona), una poli(vinil-metil-acetamida) o un poli(ácido metacrílico).

5 La proporción en peso de tales coloides protectores, que están eventualmente presentes, referida a la cantidad total de los monómeros empleados para la preparación, es usualmente de hasta 10%.

10 El peso molecular de los homo- y/o copolímeros de las dispersiones acuosas se puede ajustar mediante adición de pequeñas cantidades de una o varias sustancias que regulan el peso molecular. Estos denominados “reguladores” se emplean generalmente en una proporción de hasta 2% en peso, referida a los monómeros que se han de polimerizar. Como “reguladores” se pueden emplear todas las sustancias conocidas para un experto en la especialidad. Se prefieren p. ej. tio-compuestos orgánicos, silanos, alcoholes alílicos y aldehídos.

15 Además de esto, la dispersión acuosa puede contener todavía una serie de sustancias adicionales, tales como, por ejemplo, plastificantes, agentes conservantes, agentes para el ajuste del pH y/o antiespumantes.

La realización del procedimiento conforme al invento se puede efectuar de la manera más diversa. Así, la polimerización en emulsión se puede efectuar o bien mediante un modo de funcionamiento discontinuo o, no obstante, de manera preferida también mediante procedimientos continuos o semicontinuos.

20 En los casos de los procedimientos semicontinuos, la cantidad principal, por ejemplo, por lo menos un 70% en peso, de manera preferida por lo menos un 90% en peso, de los monómeros que se han de polimerizar, se aporta de una manera continua, inclusive un modo de funcionamiento por etapas o en gradiente, a la tanda de polimerización. Este modo de proceder se designa también como procedimiento de afluencia de monómeros, entendiéndose por afluencia de monómeros la adición dosificada de monómeros gaseosos, (mezclas de) monómeros líquidos, soluciones de monómeros o en particular emulsiones acuosas de monómeros.

25 En este caso, la adición dosificada de los monómeros individuales se puede efectuar mediante afluencias separadas. Además de esto, naturalmente también es posible llevar a cabo la dosificación de los monómeros haciendo variar la mezcladura de las composiciones monoméricas dosificadas, de tal manera que el polímero resultante tenga diferentes fases poliméricas, lo que se manifiesta, por ejemplo, en la aparición de más que una temperatura de transición vítrea al realizar el análisis del polímero seco mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC de Differential Scanning Calorimetry)).

30 La temperatura de polimerización fluctúa en los intervalos de temperaturas que son conocidos para polimerizaciones en emulsiones acuosas. Típicamente, se escogen unas temperaturas entre 25 y 100°C.

35 A continuación de la reacción de polimerización propiamente dicha, puede ser deseable y/o necesario estructurar la dispersión acuosa de material sintético, que se ha obtenido, de modo ampliamente libre de portadores de olores, tales como p. ej. monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto se puede realizar de una manera en sí conocida, por ejemplo físicamente, mediante eliminación por destilación (en particular a través de una destilación con vapor de agua) o mediante barrido con un gas inerte. Además, la disminución de los monómeros residuales se pueden efectuar también químicamente mediante una polimerización posterior por radicales, en particular mediante acción de sistemas de iniciadores por redox, tales como p. ej. los que se han descrito en el documento DE-A-4.435.423.

40 Las dispersiones acuosas conformes al invento contienen eventualmente otros materiales empleados, cuya elección se orienta al sector de empleo que es deseado en cada caso.

45 Ejemplos de otros materiales empleados son aditivos modificadores de la reología, antiespumantes, aditivos contra el deslizamiento, pigmentos en color, agentes conservantes antimicrobianos, plastificantes, agentes coadyuvantes de formación de películas y agentes de mateado.

50 Con el procedimiento conforme al invento se pueden preparar dispersiones poliméricas acuosas con un alto contenido de materiales sólidos. Éstas se distinguen por una viscosidad sorprendentemente baja y, por consiguiente, por una buena elaborabilidad.

55 Los contenidos típicos de materiales sólidos fluctúan en torno a por lo menos un 60% en peso, referido a la dispersión polimérica.

60 Las dispersiones poliméricas preferidas tienen unos contenidos de materiales sólidos de por lo menos 70% en peso, en particular de 70 a 75% en peso.

Las viscosidades dinámicas típicas en el caso de unos contenidos de materiales sólidos de 60% en peso, se sitúan por debajo de 3.000 mPa*s, medidas a 25°C con el viscosímetro de Brookfield (husillo nº 5, a 20 revoluciones/minuto).

65 Las viscosidades dinámicas típicas en el caso de unos contenidos de materiales sólidos de 65% en peso, se sitúan por debajo de 8.000 mPa*s, medidas a 25°C con el viscosímetro de Brookfield (husillo nº 5, a 20 revoluciones/minuto).

ES 2 277 177 T3

Las viscosidades dinámicas típicas en el caso de unos contenidos de materiales sólidos de 70% en peso, se sitúan por debajo de 15.000 mPa*s, medidas a 25°C con el viscosímetro de Brookfield (husillo nº 5, a 20 revoluciones/minuto).

5 Las dispersiones poliméricas conformes al invento, especialmente preferidas, tienen unos contenidos de materiales sólidos de más que 70% en peso y simultáneamente unas viscosidades tan bajas.

Las distribuciones de tamaños de partículas de las dispersiones conformes al invento son por lo menos trimodales, pero ellas pueden tener un grado de modalidad todavía más alto.

10 Las dispersiones conformes al invento tienen, por regla general, unos diámetros medios de partículas situados en el intervalo comprendido entre 40 y 1.000 nm.

15 Las dispersiones conformes al invento se pueden emplear en formulaciones de pegamentos, así como en materiales de construcción, por ejemplo, en masas de estanqueidad para juntas y pegamentos para suelos.

Estas utilizaciones son asimismo objeto del presente invento.

El invento se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

20 Ejemplo 1

En un reactor con una capacidad de 3 litros, equipado con un refrigerante de reflujo y un agitador de ancla, se dispusieron previamente 268,38 g de agua desmineralizada (a continuación llamada "agua D") y 8,68 g de hidrógeno-fosfato de sodio x 12 H₂O, y se calentó a 75°C mediando agitación (número de revoluciones 80 rpm = revoluciones por minuto). A esta temperatura se añadieron al reactor 48,35 g de una emulsión de monómeros de acuerdo con la siguiente tabla y 1,05 g del iniciador de comienzo persulfato de amonio ("APS"), disuelto en 9,45 g de agua D a fin de comenzar la polimerización. A los 20 minutos después del comienzo de la polimerización, se empezó con la adición dosificada de la emulsión de monómeros desde un recipiente separado. El período de tiempo de dosificación fue de 4,5 horas.

TABLA

35 *Composición de la emulsión de monómeros (datos en gramos)*

agua D	238
compuesto etoxilado de alquilo de C ₁₁ con 20 moles de OE (al 70%)	15,20
éter-sulfato de alquilo de C ₁₁ con 7 moles de OE (al 28%)	65,50
Ácido metacrílico	14,00
Ácido acrílico	11,20
metacrilato de acetoacetoxietilo	28,00
persulfato de potasio	4,20
acrilato de butilo	840,0
metacrilato de metilo	252,0
acrilato de 2-etil-hexilo	308,0
n-dodecano-tiol	1,40

Después de la adición dosificada, se añadieron de nuevo 1,05 g de APS en 9,45 g de agua D, después de 30 minutos se añadieron gota a gota 25,20 g de amoníaco (al 12,5%), a continuación se agitó durante otras 2 horas más a 75°C. La tanga se enfrió a 50°C y se añadió la 1ª mezcla de agente reductor de acuerdo con la siguiente tabla. Después de haber agitado durante otros 20 minutos, se añadió la 2ª mezcla de agente reductor y se continuó agitando de nuevo durante 20 minutos. A continuación, se enfrió el producto.

60 *Composición de las 1ª y 2ª mezclas de agente reductor (datos en gramos)*

hidroperóxido de terc.-butilo (al 70%)	0,50
agua D	3,15
Na ₂ S ₂ O ₅	0,18
agua D	3,15

La dispersión obtenible con el procedimiento descrito estaba exenta de motas, tenía un contenido de materiales sólidos de 71% en peso y se podía elaborar bien.

ES 2 277 177 T3

La medición de la distribución de tamaños de partículas con ayuda de la ultracentrífuga analítica de alta resolución (AUZ, de Analytischen Ultra Zentrifuge) mostró, en lo que respecta a la distribución de masas d_w , tres poblaciones de partículas separadas unas de otras, con una relación ideal para un empaquetamiento denso.

5 Se encontraron en la muestra partículas con un diámetro medio de 457 nm en una proporción de 76%, partículas con un diámetro medio de 167 nm en una proporción de

19% y las partículas más pequeñas con un diámetro medio de 47 nm en un 5%.

10 La viscosidad, medida a 25°C con un viscosímetro de Brookfield con un husillo número 5 y a 20 rpm, estaba situada en 13.300 mPas.

La temperatura de transición vítrea T_g (medida por medio del método de DSC) fue de -30°C.

15 Ejemplo 2

En un reactor con una capacidad de 3 litros, equipado con un refrigerante de reflujo y un agitador de ancla, se dispusieron previamente 249,21 g de agua desmineralizada y 8,06 g de hidrógeno-fosfato de disodio x 12 H₂O, y se calentó a 75°C mediando agitación (número de revoluciones 80 rpm). A esta temperatura se añadieron al reactor 46,66 g de la emulsión de monómeros de acuerdo con la siguiente tabla y 0,98 g del iniciador de comienzo APS disueltos en 8,78 g de agua D, a fin de comenzar la polimerización. A los 20 minutos después del comienzo de la polimerización se empezó con la adición dosificada de la emulsión de monómeros desde un recipiente separado. El período de tiempo de dosificación fue de 4,5 horas.

25

TABLA

Composición de la emulsión de monómeros (datos en gramos)

30	agua D	286,00
	compuesto etoxilado de alquilo de C ₁₁ con 20 moles de OE (al 70%)	14,11
	éter-sulfato de alquilo de C ₁₁ con 7 moles de OE (al 28%)	16,82
	ácido metacrílico	13,00
	ácido acrílico	10,40
35	metacrilato de acetoacetoxietilo	26,00
	Persulfato de potasio	3,90
	acrilato de butilo	780,0
	metacrilato de metilo	234,0
40	acrilato de 2-etil-hexilo	286,0
	n-dodecano-tiol	1,30

Después de la adición dosificada, se añadieron de nuevo 0,98 g de APS en 8,78 g de agua. Después de 30 minutos, se añadieron gota a gota 23,40 g de amoníaco (al 12,5%). A continuación, se agitó durante otras 2 horas a 75°C. La tanda se enfrió a 50°C y se añadió la 1ª mezcla de agente reductor de acuerdo con la siguiente tabla. Después de otros 20 minutos de agitación, se añadió la 2ª mezcla de agente reductor y se continuó agitando de nuevo durante 20 minutos. A continuación, se enfrió el producto.

50

TABLA

Composición de las 1ª y 2ª mezclas de agente reductor (datos en gramos)

55	hidroperóxido de terc.-butilo (al 70%)	0,46
	agua D	2,93
	Na ₂ S ₂ O ₅	0,17
	agua D	2,93

60 La dispersión obtenida con el procedimiento descrito estaba exenta de motas, tenía un contenido de materiales sólidos de 67,5% en peso y se podía elaborar bien.

La viscosidad, medida a 25°C con un viscosímetro de Brookfield con un husillo número 5 y a 20 rpm, estaba situada en 7.500 mPas.

65

La temperatura de transición vítrea T_g (medida por medio del método de DSC) fue de -30°C.

ES 2 277 177 T3

Ejemplos de aplicación

Las dispersiones procedentes de los Ejemplos 1 y 2 se comprobaron en cuanto a su aptitud para utilizarse como agente aglutinante para la preparación de pegamentos para suelos. A pesar de los altos contenidos de materiales sólidos, las dispersiones eran bien manipulables y se pudieron modificar sin problemas para dar pegamentos para suelos bien elaborables.

La compatibilidad con resinas así como con materiales de carga, se ensayó en pruebas de almacenamiento y no ofrecieron ningún motivo para una objeción.

Como pegamento para suelos se utilizó la siguiente receta:

- 35,0% en peso de la respectiva dispersión
- 10,0% en peso de agua
- 0,2% en peso de un antiespumante (Agitan 305)
- 0,2% en peso de un agente conservante (Mergal K11)
- 0,5% en peso de un agente dispersante (un poliacrilato)
- 1,2% en peso de un agente dispersante y humectante (un polifosfato)
- 20,0% en peso de una mezcla de una resina de colofonia, Alresat KE 300 y acetato de butil-diglicol,
- 0,2% en peso de agente espesante (éter de celulosa)

Comprobación de los períodos de tiempo de inserción y de pegajosidad en húmedo en una receta clásica de pegamento para suelos

	Dispersión de Ejemplo 1		Dispersión de Ejemplo 2		Dispersión de Ejemplo 3	
Tiempo [min.]	Fuerza adhesiva [g]	Mojadura [%]	Fuerza adhesiva [g]	Mojadura [%]	Fuerza adhesiva [g]	Mojadura [%]
10	200	100	200	100	150	100
20	1.000	100	800	100	550	100
30	2.200	100	1.400	100	800	100
40	4.800	10	4.300	80	2.400	100
50	-	-	3.500	0	2.500	0
Uso posterior	4.500	0	4.500	0	3.500	0

Ya a los 40 minutos después de haber aplicado el pegamento, se midió un fuerza adhesiva con pegajosidad en húmedo de ≥ 4.300 g/5 cm de anchura del revestimiento. Esto garantiza que también se puedan mantener los revestimientos junto al suelo con una alta fuerza de recuperación.

Ejemplo 3

(De comparación)

La polimerización se llevó a cabo análogamente al Ejemplo 1, sin hidrógeno-fosfato de sodio $\times 12$ H₂O en la carga previa. Se comprobó un aumento extremado de la viscosidad con una coagulación de la tanda.

Ejemplo 4

(De comparación)

En un reactor con una capacidad de 3 litros, equipado con un refrigerante de reflujo y un agitador de ancla, se dispusieron previamente 210,87 g de agua desmineralizada, y se calentó a 75°C mediando agitación (número de revoluciones 80 rpm). A esta temperatura se añadieron al reactor 50,25 g de una emulsión de monómeros y 0,83 g

ES 2 277 177 T3

del iniciador de comienzo APS disueltos en 7,43 g de agua D, a fin de comenzar la polimerización. A los 20 minutos después del comienzo de la polimerización se comenzó con la adición dosificada de la emulsión de monómeros desde un recipiente separado, de acuerdo con la siguiente tabla. El período de tiempo de dosificación fue de 4,5 horas.

5

TABLA

Composición de la emulsión de monómeros (datos en gramos)

	agua D	638,0
10	compuesto etoxilado de alquilo de C ₁₁ con 20 moles de OE (al 70%)	11,94
	éter-sulfato de alquilo de C ₁₁ con 7 moles de OE (al 28%)	51,46
	ácido metacrílico	11,00
	ácido acrílico	8,80
15	metacrilato de acetoacetoxietilo	22,00
	persulfato de potasio	3,30
	acrilato de butilo	660,0
	metacrilato de metilo	198,0
20	acrilato de 2-etil-hexilo	242,0
	n-dodecano-tiol	1,10

Después de la adición dosificada, se añadieron de nuevo 0,83 g de APS en 7,43 g de agua. Después de 30 minutos se añadieron gota a gota 19,8 g de amoníaco (al 12,5%). A continuación, se agitó durante otras 2 horas a 75°C. La tanda se enfrió a 50°C y se añadió la 1ª mezcla de agente reductor de acuerdo con la siguiente tabla. Después de otros 20 minutos de agitación, se añadió la 2ª mezcla de agente reductor y se continuó agitando de nuevo durante 20 minutos. A continuación, se enfrió el producto.

30

TABLA

Composición de las 1ª y 2ª mezclas de agente reductor (datos en gramos)

	hidroperóxido de terc.-butilo (al 70%)	0,39
35	agua D	2,48
	Na ₂ S ₂ O ₅	0,14
	agua D	2,48

40 Esta dispersión no mostró ninguna multimodalidad de la distribución de tamaños de partículas.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Dispersión polimérica acuosa con una distribución de tamaños de partículas por lo menos trimodal, que se deriva de por lo menos un monómero insaturado etilénicamente y con un contenido de materiales sólidos de por lo menos 60% en peso, referido a la dispersión polimérica, que contiene por lo menos una sal soluble en agua de un ácido fosforado.

10 2. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque como monómeros insaturados etilénicamente se emplean ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 18 átomos de carbono, ésteres y/o semiésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos de C₃-C₈ insaturados etilénicamente con alcoholes de C₁-C₁₈ saturados, hidrocarburos aromáticos o alifáticos insaturados etilénicamente, que están eventualmente sustituidos con halógeno, o hidrocarburos aromáticos con radicales insaturados etilénicamente.

15 3. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque como monómeros principales insaturados etilénicamente se emplean ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con alcoholes univalentes, saturados, primarios y secundarios, con 1 a 18 átomos de carbono.

20 4. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizada** porque como otro monómero adicional insaturado etilénicamente se emplean ácidos dicarboxílicos insaturados en α,β , en particular ácido maleico, ácido itacónico o ácido citracónico, así como mono- o diésteres con alcoholes alifáticos univalentes saturados, con 1 a 18 átomos de carbono.

25 5. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque como monómeros principales insaturados etilénicamente se emplean ésteres vinílicos de ácidos grasos saturados con uno a ocho átomos de carbono, en particular formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo; ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados saturados con nueve a diez átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos grasos saturados o insaturados con diez a veinte átomos de carbono, así como ésteres vinílicos del ácido benzoico y derivados sustituidos del ácido benzoico, eventualmente en combinación con α -olefinas con dos a dieciocho átomos de carbono, en particular, con etileno, propileno o butileno; así como hidrocarburos aromáticos con un radical vinilo, en particular con estireno, vinil-tolueno o vinil-xileno; así como hidrocarburos alifáticos insaturados halogenados, en particular con cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y/o fluoruro de vinilideno.

35 6. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el contenido de materiales sólidos es de 65 a 75% en peso, referido a la masa total de la dispersión polimérica.

40 7. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque ésta contiene emulsionantes no iónicos y/o aniónicos.

8. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque ésta contiene por lo menos una sal de sodio, potasio o amonio soluble en agua de un ácido fosforado.

45 9. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada** porque la sal soluble en agua de un ácido fosforado se escoge entre el conjunto que consiste en monofosfatos de sodio, en particular en dihidrógeno-monofosfato de monosodio, hidrógeno-monofosfato de disodio y monofosfato de trisodio, así como dihidrógeno-fosfato de disodio, difosfato de tetrasodio, trifosfato de pentasodio, o polifosfatos de sodio con un grado más alto de condensación, en particular la sal de Madrell, la sal de Graham o la sal de Kurrol, así como trimetafosfato de sodio y hexametafosfato de sodio o las correspondientes sales de amonio de estos fosfatos, así como combinaciones de dos o más de estos compuestos.

50 10. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque ésta tiene un contenido de materiales sólidos de por lo menos 60% en peso y una viscosidad dinámica situada por debajo de 3.000 mPa*s, medida a 25°C con el viscosímetro de Brookfield (husillo número 5, a 20 revoluciones por minuto).

55 11. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque ésta tiene un contenido de materiales sólidos de por lo menos 65% en peso, y una viscosidad dinámica situada por debajo de 8.000 mPa*s, medida a 25°C con el viscosímetro de Brookfield (husillo número 5, a 20 revoluciones por minuto).

60 12. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque ésta tiene un contenido de materiales sólidos de por lo menos 70% en peso, y una viscosidad dinámica situada por debajo de 15.000 mPa*s, medida a 25°C con el viscosímetro de Brookfield (husillo número 5, a 20 revoluciones por minuto).

65 13. Procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas con una distribución de tamaños de partículas por lo menos trimodal, mediante polimerización en emulsión, polimerizándose por radicales por lo menos un monómero insaturado etilénicamente en una fase acuosa en presencia de por lo menos un emulsionante y de por lo menos un iniciador, **caracterizado** porque la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de por lo menos una sal soluble en agua de un ácido fosforado.

ES 2 277 177 T3

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado** porque la polimerización se efectúa a unas temperaturas comprendidas entre 25 y 100°C.

5 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado** porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de emulsionantes aniónicos y/o no iónicos.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado** porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de por lo menos un coloide protector.

10 17. Utilización de las dispersiones poliméricas acuosas de acuerdo con la reivindicación 1 en formulaciones de pegamentos, así como en materiales de construcción, en particular en masas de estanqueidad para juntas y en pegamentos para suelos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65