



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 742**

51 Int. Cl.:

C09D 131/02 (2006.01)

C09D 125/00 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

C04B 26/02 (2006.01)

C04B 28/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07818334 .0**

96 Fecha de presentación : **21.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2059571**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54

Título: **Enlucidos y pinturas, dispersiones de copolímeros y su uso.**

30

Prioridad: **02.10.2006 DE 10 2006 046 860**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.03.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.03.2011

73

Titular/es: **CELANESE EMULSIONS GmbH**
Frankfurter Strasse 111
61476 Kronberg/Ts., DE

72

Inventor/es: **Cabrera, Ivan;**
Fichtner, Thomas;
Krieger, Stephan y
Ratering, Marc, Theodorus

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 354 742 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).

DESCRIPCION**Enlucidos y pinturas, dispersiones de copolímeros y su uso**

La presente invención se refiere a nuevas composiciones que contienen dispersiones de polímeros seleccionadas y dióxido de silicio coloidal, así como al uso
5 de estas composiciones en enlucidos o pinturas.

El uso de dispersiones acuosas de polímeros como aglutinante en enlucidos o pinturas es conocido por el experto en la materia.

También, composiciones acuosas que contienen dispersiones de polímeros y dióxido de silicio coloidal se han descrito ya a menudo y para las más diversas
10 aplicaciones.

El documento WO-A-00/23.533 describe composiciones de revestimiento que contienen una emulsión de hidrosol y dióxido de silicio coloidal. La emulsión de hidrosol se prepara mediante neutralización de una emulsión de resina sintética con álcali, resultando la emulsión de resina sintética mencionada por dispersión en agua
15 de partículas a base de resinas sintéticas con contenido en grupos carboxilo y alcoxisililo. Se dan a conocer composiciones de revestimiento para la producción de papeles pintados, pero no formulaciones para enlucidos o pinturas. Para llevar a cabo la neutralización, estas emulsiones de resina sintética conocidas contienen porciones comparativamente elevadas de monómeros de carácter ácido incorporados por
20 polimerización. Estas emulsiones de materiales sintéticos conferirían a las formulaciones de enlucidos o de pinturas, en su empleo como aglutinantes, y en virtud de su solubilidad o bien capacidad de expansión en álcalis, una deficiente resistencia al agua.

Así, a partir del documento EP-A-1.384.596 se conoce una composición de
25 revestimiento para la impresión por chorro de tinta. Esta composición contiene dióxido de silicio coloidal y una dispersión de polímeros que se preparan mediante polimerización en emulsión de un monómero polimerizable en los radicales y que contiene un grupo sililo así como otro monómero copolimerizable con el anterior, en presencia de un tensioactivo. La dispersión de polímeros debe presentar al menos dos
30 temperaturas de transición vítrea. Esto puede lograrse mediante mezcladura de diferentes polímeros con diferentes temperaturas de transición vítrea o mediante polimerización en varias etapas con diferentes composiciones de monómeros. Según

los ejemplos de realización, el dióxido de silicio coloidal se añade a la dispersión de polímeros después de la polimerización en emulsión. Las composiciones obtenidas se adecuan extraordinariamente para la impresión por chorro de tinta y se distinguen, junto a buenas propiedades de uso, por un brillo incrementado y una resistencia a la intemperie de los sustratos impresos. La composición de revestimiento no contiene materiales de carga algunos.

En el documento JP-A-2005-023.189 se describen composiciones acuosas de revestimiento a partir de las cuales se pueden formular pinturas que se distinguen por una buena estabilidad frente al agua, resistencia a la intemperie y estabilidad frente a bases orgánicas. Las composiciones contienen dispersiones de polímeros preparadas mediante polimerización en emulsión que se derivan de (met)acrilatos así como de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y, eventualmente, otros monómeros copolimerizables con los anteriores. Tras la polimerización en emulsión, se añaden a la dispersión de polímeros alcoxisilanos que reaccionan con el polímero en emulsión. Después, se agrega dióxido de silicio coloidal. La composición de revestimiento no contiene materiales de carga algunos, y la dispersión de polímeros no contiene emulsionante incorporado por polimerización alguno.

El documento JP-A-59-071.316 da a conocer una composición dispersable en agua que encuentra aplicación como pintura anti-incrustaciones. Durante la polimerización en emulsión de (met)acrilatos o compuestos aromáticos de vinilo y monómeros de silano copolimerizables se añade dióxido de silicio coloidal. La dispersión de polímeros no contiene emulsionante incorporado por polimerización alguno.

Por el documento JP-A-62-127.365 se conoce una formulación de pintura que puede ser empleada en el sector de interiores y de exteriores y cuyas películas se distinguen por una extraordinaria permeabilidad a la humedad así como por un elevado brillo. La formulación contiene un polímero de acrilato, el cual se emulsiona junto con dióxido de silicio coloidal. La preparación de la dispersión no tiene lugar mediante polimerización en emulsión.

El documento JP-A-61-047.766 describe un aditivo para un material a aplicar en espacios interiores. Éste contiene, junto a una dispersión de poliácrilato, un dióxido de silicio coloidal. El polímero de acrilato presenta una baja temperatura de formación

de película. No existe indicio alguno sobre copolímeros con grupos alcoxisililo.

En el documento JP-A-55-054.358 se describen revestimientos para el tratamiento en superficie de piezas de hormigón ligeras. Las composiciones contienen, junto a una dispersión de resina acrílica, dióxido de silicio coloidal, pigmentos y poliolefinglicol, bicarbonato de calcio con un diámetro seleccionado de las partículas. No existe indicio alguno sobre copolímeros con grupos alcoxisililo.

El documento JP-A-57-025.371 describe una composición para el tratamiento de materiales de construcción. Esta composición se prepara mediante mezclado de una suspensión acuosa de resina o caucho con dióxido de silicio coloidal. No existe indicio alguno sobre copolímeros con grupos alcoxisililo.

En el documento JP-A-60-219.265 se da a conocer un procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas. En este caso, se emplea una dispersión de acrilato con contenido en grupos alcoxisilano, que ha sido preparada mediante polimerización en emulsión en presencia de dióxido de silicio coloidal. La dispersión de polímeros no contiene emulsionante incorporado por polimerización alguno.

El documento JP-A-02-117.977 describe una composición de revestimiento para materiales de construcción. Junto a una primera dispersión no formadora de película, con contenido en grupos silano, se emplea una segunda dispersión formadora de película. El polímero de la primera dispersión presenta grupos alcoxisililo que fijan dióxido de silicio coloidal. No existen indicios sobre el uso de materiales de carga.

En el documento JP-A-04-008.773 se describe una pintura anti-incrustaciones. Ésta se prepara mediante polimerización de acrilatos que presentan grupos alcoxisilano en presencia de dióxido de silicio coloidal. La dispersión de polímeros no contiene emulsionante incorporado por polimerización alguno.

El documento JP-A-07-157.709 describe una composición acuosa de revestimiento para los más diversos sustratos inorgánicos. Se forman revestimientos con una elevada resistencia al agua y a los productos químicos. La composición se prepara mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables en los radicales con alcoxisilanos copolimerizables. Se forma un copolímero muy finamente dividido con diámetros de partículas menores que 100 nm, al que se le agrega dióxido de silicio coloidal. La dispersión de polímeros no contiene emulsionante incorporado

por polimerización alguno.

El documento JP-A-09-031.297 da a conocer una composición dispersable en agua que contiene polímeros de núcleo-envoltura y que se distingue por una buena resistencia al agua de las películas formadas a partir de ella. La composición puede
5 contener dióxido de silicio coloidal. La envoltura de las partículas de polímeros se deriva de (met)acrilatos que contienen grupos alcoxisilano copolimerizados. El núcleo de las partículas de polímeros se deriva de monómeros vinilaromáticos y, eventualmente, de (met)acrilatos.

El documento JP-A-11-181.210 da a conocer una composición estable al
10 almacenamiento y endurecible. Ésta se obtiene mediante la adición de óxidos de metales coloidales, que no son gel de sílice coloidal alguno, a una dispersión acuosa de un copolímero de (met)acrilato con contenido en grupos alcoxisilano, que ha sido preparada mediante polimerización en microsuspensión.

En el documento EP-A-989.168 se describe una composición acuosa de
15 revestimiento. Ésta se deriva de una dispersión acuosa de polímeros seleccionada, que ha sido mezclada con cantidades elegidas de dióxido de silicio coloidal. En este caso, el polímero se prepara mediante polimerización en disolución y, a continuación, se dispersa en agua.

A pesar de que en algunos de estos documentos se describe el uso de
20 composiciones con contenido en dióxido de silicio coloidal en el sector de la construcción, sigue existiendo una demanda de una mejora de estos productos.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que dispersiones de polímeros seleccionadas, que contienen dióxido de silicio coloidal y aditivos seleccionados, se pueden formular para formar enlucidos o pinturas que se distinguen por una
25 extraordinaria estabilidad a la abrasión, escasa tendencia al ensuciamiento, una elevada permeabilidad al vapor de agua, una buena adherencia y una buena estabilidad a la intemperie. Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden elaborar para formar enlucidos o pinturas que presentan una superficie nanoestructurada y que se diferencian de superficies creadas convencionalmente.

30 Por consiguiente, es misión de la presente invención proporcionar formulaciones que puedan ser empleadas como enlucidos o pinturas en el sector de interiores y, en particular, en el sector de exteriores, y que presenten las propiedades

ventajosas arriba mencionadas.

En una primera ejecución, la invención se refiere a una composición que contiene

- 5 a) material de carga mineral, en donde la proporción de partículas con un diámetro de al menos 40 μm asciende a al menos el 40% en peso,
- b) pigmento,
- c) dióxido de silicio coloidal, y
- d) dispersión acuosa de materiales sintéticos que contiene un copolímero preparado por polimerización en emulsión, que se deriva de
- 10 A) al menos 40% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, monómeros vinilaromáticos o combinaciones de dos o más de estos monómeros,
- B) 0,1 a 10% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de
- 15 ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos sulfónicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos fosfóricos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos fosfónicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de amidas de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados,
- 20 C) 0,5 a 15% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo alcoxisililo,
- D) 0,1 a 10% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de un monómero tensioactivo, etilénicamente insaturado, que contiene al
- 25 menos un grupo emulsionante aniónico y/o no iónico, y
- E) eventualmente hasta 20% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de demás monómeros copolimerizables con los monómeros de los grupos A), B), C) y D), con la condición de que en lugar de o adicionalmente a la copolimerización del monómero C)
- 30 después de la polimerización en emulsión se añadan 0,5 a 15% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de un monómero que presenta, junto a al menos un grupo alcoxisililo, al menos un grupo

amino, mercapto o epóxido.

En esta primera ejecución de las composiciones de acuerdo con la invención, las cuales se emplean principalmente como enlucidos, las formulaciones contienen, junto a los componentes b), c) y d), materiales de carga minerales a) con una elevada
5 proporción de partículas toscas. Típicamente, el material de carga mineral a) contiene, en esta forma de realización, una proporción de al menos 40% en peso de partículas con un diámetro de al menos 40 μm .

El componente a) se presenta en esta forma de realización típicamente en una cantidad de 50 a 80% en peso, referida a la formulación total.

10 La invención se refiere, en una segunda ejecución, a una composición que contiene

a) material de carga mineral, en donde el diámetro medio de las partículas asciende a 1 hasta 40 μm , así como a los componentes b), c) y d) arriba definidos.

15 En esta segunda ejecución de las composiciones de acuerdo con la invención, que se emplean principalmente como pinturas, las formulaciones contienen, junto a los componentes b), c) y d), materiales de carga minerales a) sin porciones de partículas toscas. Típicamente, el diámetro medio de las partículas (determinado mediante análisis por sedimentación conforme a la norma DIN 66115) del material de
20 carga mineral a) asciende, en esta forma de realización, a 2 hasta 40 μm .

El componente a) se presenta en esta forma de realización típicamente en una cantidad de 20 a 60% en peso, referida a la formulación total.

Como componentes a) y b) se emplean los pigmentos y materiales de carga en si conocidos para el empleo en composiciones de revestimiento. En este caso, se
25 trata de sólidos sobre una base inorgánica y/u orgánica que se emplean preferiblemente en forma de polvos. Por pigmentos se entienden, en el marco de esta descripción, sólidos que presentan un índice de refracción mayor o igual a 1,75. Por materiales de carga se entienden, en el marco de esta descripción, sólidos que presentan un índice de refracción menor que 1,75.

30 Ejemplos de materiales de carga minerales son óxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinotérreos y/o materiales de carga silicáticos, en particular carbonato de calcio, mica, feldespato, caolín, harinas de

cuarzo y/o fracciones de granos de cuarzo así como harinas de mármol y/o fracciones de granos de mármol.

En el caso del componente b) puede tratarse de pigmentos inorgánicos u orgánicos arbitrarios. En calidad de componente b) se emplean sólidos finamente
5 divididos, conferidores de color y cubrientes. Ejemplos de ellos se recogen más abajo. Pigmentos preferidos presentan un diámetro medio para el grano primario menor o igual a 1 μm , preferiblemente de 0,1 a 0,5 μm , determinado conforme al análisis de sedimentación de acuerdo con la norma DIN 66115.

Ejemplos de pigmentos inorgánicos son óxidos de metales tales como dióxido
10 de titanio, óxido de hierro u óxido de zinc, en particular dióxido de titanio.

Ejemplos de pigmentos orgánicos son ftalocianina, en particular azul de ftalocianina, o pigmentos de diarilo, pigmentos azo o pigmentos de quinacridona.

El componente b) se presenta, en la primera forma de realización de la invención (enlucido), típicamente en una cantidad de 1 a 25% en peso, referido a la
15 formulación total, en particular en una cantidad de 2 a 15% en peso.

El componente b) se presenta, en la segunda forma de realización de la invención (pinturas), típicamente en una cantidad de 1 a 50% en peso, referida a la formulación total, en particular en una cantidad de 2 a 20% en peso.

En el caso del componente c) se puede tratar de dióxidos de silicio coloidales
20 arbitrarios. Dióxido de silicio coloidal adecuado para la presente invención es preferiblemente una dispersión o suspensión coloidal acuosa de partículas ultrafinas de dióxido de silicio. El diámetro de partícula de las partículas primarias en esta dispersión o suspensión asciende preferiblemente a 2 hasta 100 nm, y las partículas primarias son esféricas.

El dióxido de silicio coloidal c) empleado de acuerdo con la invención es
25 preferiblemente un dióxido de silicio amorfo y es del tipo aniónico o del tipo catiónico (= cargas en superficie aniónicas o catiónicas de las partículas que son compensadas por iones conjugados correspondientes). Se emplean preferiblemente dispersiones en las que las partículas están estabilizadas mediante cargas aniónicas en superficie y
30 contienen iones conjugados de álcalis o amonio, en particular iones conjugados de sodio, potasio o amonio. Además, el dióxido de silicio coloidal puede ser un dióxido de silicio monodisperso o un dióxido de silicio polidisperso.

Dióxido de silicio coloidal se puede adquirir en el comercio, por ejemplo bajo el nombre comercial Klebosol®, Köstrosol® o Levasil®.

El dióxido de silicio coloidal se utiliza típicamente en una cantidad de 5 a 200 partes en peso, referidas a la cantidad de copolímero. Si el dióxido de silicio coloidal se utiliza en una cantidad de 5 partes en peso o en una cantidad mayor, el enlucido o pintura que contiene esta dispersión de materiales sintéticos, posee las propiedades ventajosas arriba descritas.

Si el dióxido de silicio coloidal se utiliza en una cantidad de 200 partes en peso o en una cantidad menor, entonces el enlucido o la pintura de acuerdo con la invención tiene buenas propiedades formadoras de película y, por lo tanto, es bien adecuado para su empleo en el sector de la construcción.

El componente c) puede estar añadido ya en la polimerización en emulsión en la preparación de la dispersión acuosa de polímeros d). Sin embargo, esta forma de realización es menos preferida. Habitualmente, el componente c) se añade a la dispersión acuosa de polímeros después de la preparación y/o en la preparación de la formulación para enlucido o pintura. Se prefiere particularmente la adición del dióxido de silicio coloidal después de la preparación de la dispersión de polímeros.

En la modificación de la dispersión acuosa de polímeros d) mediante la carga posterior de dióxido de silicio coloidal c) se ha comprobado, sorprendentemente, que las composiciones obtenidas se diferencian claramente en comparación con formulaciones en las que el dióxido de silicio coloidal está ya presente durante la polimerización en emulsión, a saber por menores proporciones de material coagulado, una estabilidad al almacenamiento incrementada y la posibilidad de ajustar contenidos superiores en sólidos.

Composiciones preferidas contienen, junto a los componentes a) a d), adicionalmente silicato e) soluble en agua y/o resina de silicona f).

En calidad de silicatos e) solubles en agua pueden emplearse todos los materiales en si conocidos por el experto en la materia. Ejemplos de ellos son vidrio soluble alcalino soluble en agua, en particular vidrio soluble de sodio o potasio.

Como resinas de silicona f) pueden emplearse asimismo todos los materiales en si conocidos por el experto en la materia. Ejemplos de ellos son poli-(dialquilsiloxanos), en particular poli-(dimetilsiloxanos). En este caso, se puede tratar

de sistemas reticulantes o de sistemas no reticulantes.

El componente e) se encuentra típicamente en una cantidad de 0 a 40% en peso, referida a la formulación total, en particular en una cantidad de 10 a 30% en peso.

5 El componente f) se encuentra típicamente en una cantidad de 0 a 10% en peso, referida a la formulación total, en particular en una cantidad de 4 a 8% en peso.

La dispersión de materiales sintéticos d), empleada de acuerdo con la invención, se prepara mediante polimerización en emulsión de una manera en si conocida. En este caso, resultan dispersiones acuosas de partículas de resina
10 sintética que, junto a grupos carboxilo y/o grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico, presentan también grupos alcoxisililo.

De acuerdo con la invención, la dispersión de materiales sintéticos d) puede prepararse mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero del grupo A), preferiblemente de un éster del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido
15 crotónico, del ácido maleico, del ácido itacónico, del ácido citracónico y del ácido fumárico, con al menos un monómero del grupo B), preferiblemente un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, con al menos un monómero del grupo C), preferiblemente un organoalcoxisilano con un enlace insaturado y polimerizable en los radicales y con al menos un monómero del grupo D). Alternativamente, la dispersión
20 de materiales sintéticos puede obtenerse también mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero del grupo A) con al menos un monómero del grupo B) y del grupo D), y por mezcla del copolímero que resulta en este caso con un organoalcoxisilano el cual, en lugar de un enlace insaturado polimerizable en los radicales, contiene al menos un grupo amino, mercapto o epóxido.

25 La realización de la polimerización en emulsión con estos métodos conduce a la obtención de una dispersión de materiales sintéticos, en la que las partículas de materiales sintéticos, que contienen un grupo carboxilo, un grupo alcoxisililo y un grupo emulsionante, se dispersan en agua.

La elección de las combinaciones de monómeros empleadas tiene lugar de
30 manera que para la finalidad de aplicación prevista se obtiene u obtienen la o las temperaturas de transición vítreas deseadas. Los criterios de elección para ello son conocidos por el experto en la materia.

Habitualmente, se preparan copolímeros, cuyas temperaturas de transición vítrea se encuentran en el intervalo de -50 a +50°C, preferiblemente de -30 a +30°C.

Las temperaturas de transición vítrea se determinan, para los fines de la presente invención, por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC- siglas en inglés) según la norma DIN 53765. Para ello, la muestra se secó a 130°C durante 1 hora, se enfrió y, acto seguido, se calentó. Esto tuvo lugar con una velocidad de calentamiento de 10 K/minuto.

Conforme a la invención, el monómero del grupo A), a saber un (met)acrilato, un éster vinílico de un ácido carboxílico saturado y/o un monómero vinilaromático forma la estructura del material sintético que se utiliza para la preparación de la dispersión de materiales sintéticos arriba descrita.

Monómeros del grupo A) preferidos son ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico (es decir ésteres alquílicos del ácido acrílico o del ácido metacrílico). Ejemplos de ellos son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de ciclohexilo y acrilato de ciclohexilo. Estos ésteres alquílicos pueden utilizarse solos o en forma de una combinación de dos o más ésteres. Adicionalmente a o en lugar de ello, pueden emplearse ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con contenido en grupos hidroxilo o con contenido en grupos epóxido. Si como éster alquílico del ácido (met)acrílico se emplea un éster alquílico del ácido (met)acrílico con contenido en grupos hidroxilo o un éster alquílico del ácido (met)acrílico con contenido en grupos epóxido, entonces la dispersión de materiales sintéticos preparada con ello contiene, adicionalmente al grupo carboxilo y alcóxido, también un grupo hidroxilo o un grupo epóxido.

A los ejemplos de ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con contenido en grupos hidroxilo pertenecen metacrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y acrilato de hidroxibutilo. Estos ésteres alquílicos pueden utilizarse solos o en forma de una combinación de dos o más ésteres.

A los ejemplos de ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con contenido en grupos epóxido pertenecen metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo.

Adicionalmente a o en lugar de los (met)acrilatos pueden emplearse como monómeros principales ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados. Por norma general, en este caso se trata de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados con 1 a 18 átomos de carbono.

- 5 Ejemplos de ellos son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 4 átomos de carbono tales como, por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo y 2-etilhexanoato de vinilo; o ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, con 9, 10 u 11 átomos de carbono en el radical ácido (ácidos Versatic®); o ésteres vinílicos de ácidos grasos de
10 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; o ésteres vinílicos del ácido benzoico o del ácido p-terc.-butilbenzoico, así como mezclas de los mismos tales como, por ejemplo, mezclas a base de acetato de vinilo y un ácido Versatic o a base de acetato de vinilo y laurato de vinilo.
15 Particularmente preferido es acetato de vinilo.

Adicionalmente a o en lugar de los (met)acrilatos y/o de los ésteres vinílicos pueden emplearse como monómeros principales hidrocarburos vinilaromáticos. Ejemplos de ellos son estireno, vinil-tolueno y alfa-metilestireno.

- 20 Junto a estos monómeros principales se emplean, para la preparación de la dispersión de materiales sintéticos, monómeros del grupo B), a saber ácidos carboxílicos polimerizables en los radicales, sus amidas, ácidos sulfónicos, ácidos fosfóricos, ácidos fosfónicos o sus mezclas.

- 25 Preferiblemente, como monómeros del grupo B) se utilizan ácidos carboxílicos polimerizables en los radicales, ácidos sulfónicos, ácidos fosfóricos, ácidos fosfónicos o sus mezclas.

- A los monómeros del grupo B) pertenecen compuestos que portan al menos un grupo ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosfónico en directa vecindad a la unidad del doble enlace, o bien están unidos con éste a través de un espaciador. Como ejemplos se pueden mencionar: ácidos
30 monocarboxílicos C_3-C_8 etilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 etilénicamente insaturados así como sus anhídridos o amidas, y semiésteres de ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 etilénicamente insaturados. Habitualmente, los monómeros

del grupo B) presentan hasta ocho átomos de carbono, en particular 3 a 8 átomos de carbono.

Se prefieren ácidos monocarboxílicos C_3 - C_8 etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico, así como sus anhídridos y amidas; ácidos dicarboxílicos C_4 - C_8 etilénicamente insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, así como sus monoamidas o bisamidas y semiésteres con alcoholes C_1 - C_{12} , preferiblemente alcoholes C_1 - C_4 tales como, por ejemplo, maleinato de monometilo y maleinato de mono-n-butilo. Otros monómeros iónicos, etilénicamente insaturados, preferidos son ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, en particular ácidos sulfónicos con 2-8 átomos de carbono etilénicamente insaturados tales como ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico, ácido 2-acriloxietanosulfónico y ácido 2-metacriloxietano-sulfónico, ácido 3-acriloxi- y 3-metacriloxi-propanosulfónico, ácido vinilbencenosulfónico así como ácidos fosfónicos con 2-8 átomos de carbono, etilénicamente insaturados tales como ácido vinilfosfónico.

Además, junto a o en lugar de los ácidos mencionados también se pueden emplear sus sales, preferiblemente sus sales de metales alcalinos o de amonio y, de manera particularmente preferida, sus sales de sodio tales como, por ejemplo, las sales de sodio del ácido vinilsulfónico y del ácido 2-acrilamidopropanosulfónico.

Otros ejemplos de monómeros del grupo B) son amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturadas, en particular metacrilamida, acrilamida, amida del ácido crotónico, monoamida o diamida del ácido fumárico, monoamida o diamida del ácido maleico, monoamida o diamida del ácido itacónico y monoamida o diamida del ácido citracónico. Junto a las amidas, también se pueden emplear sus derivados N-funcionalizados tales como N-alquilamidas o N,N-dialquilamidas. Se prefieren los derivados no funcionalizados.

Junto a los monómeros principales del grupo A) y los monómeros del grupo B) se emplean para la preparación de la dispersión de materiales sintéticos preferiblemente monómeros del grupo C), a saber monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo alcoxisililo. En lugar de monómeros del grupo C) o adicionalmente a monómeros del grupo C), al copolímero puede añadirse, después de la polimerización en emulsión, un monómero que, junto a al menos un

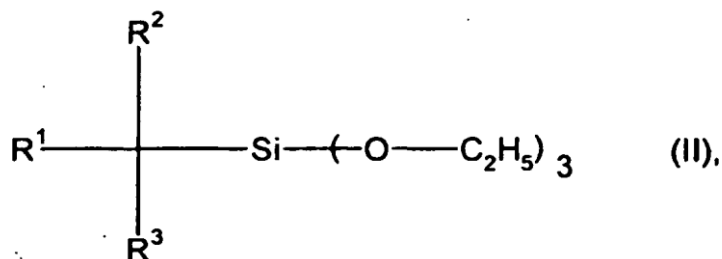
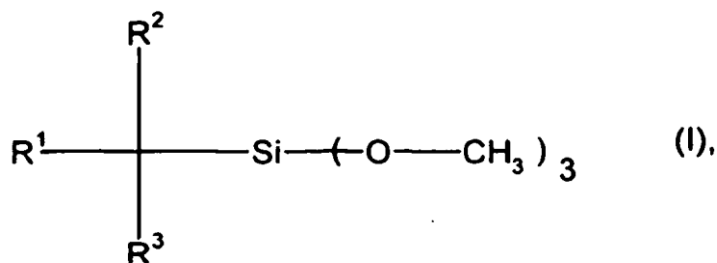
grupo alcoxisililo, presenta al menos un grupo amino, mercapto o epóxido.

Ejemplos de organoalcoxisilanos son compuestos con un enlace etilénicamente insaturado, es decir con un enlace insaturado y polimerizable en los radicales, que presentan al menos un grupo alcoxisilano.

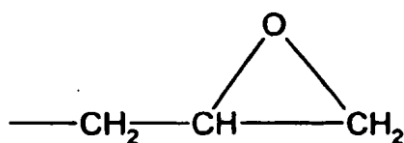
5 En este caso, se trata de compuestos los cuales se incorporaron en el copolímero durante la polimerización; junto a ellos pueden emplearse sin embargo también organoalcoxisilanos que junto a los polímeros se presentan en la dispersión en forma de componentes separados.

10 A los organoalcoxisilanos utilizables de acuerdo con la invención pertenecen preferiblemente compuestos de la fórmula general I o II

a) un silano organofuncional



15 O- en donde R^1 significa $-(\text{CH}_2)_n\text{-NH-R}^4$, $-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}[(\text{CH}_2)_m\text{-NH}]_0\text{-R}^4$ o $-(\text{CH}_2)_n\text{-R}^5$, $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH=CH}_2$ o $-(\text{CH}_2)_n\text{-S-R}^5$
 R^2 es hidrógeno, $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ o R^1 ,
 R^3 es hidrógeno, $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ o R^2 ,
 R^4 es hidrógeno, $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ o $\text{CO}-(\text{CH}_2)_m\text{-CH}_3$, y
 R^5 es hidrógeno, $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_m\text{-R}^4$ o

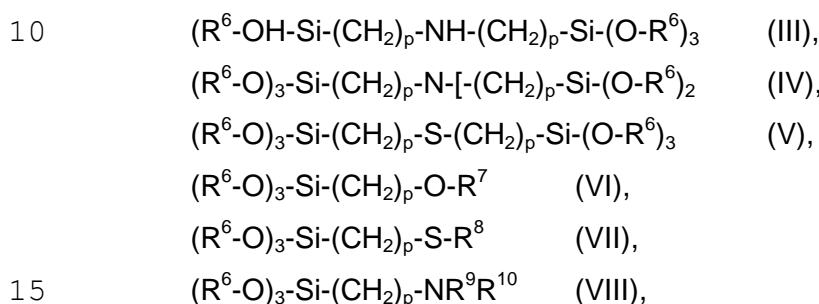


20

en donde n y m, en cada caso independientemente uno de otro, es un número entero entre 0 y 12 y o es un número entero entre 0 y 5.

Otros silanos empleados preferiblemente son silanos varias veces funcionales. A ellos pertenecen, en particular, compuestos que, junto a al menos un grupo silano, presentan al menos un grupo amino primario, secundario o terciario, al menos un grupo alquiltio o un grupo sulfhidrilo o al menos un grupo epóxido.

Compuestos de este grupo particularmente preferidos son compuestos de las fórmulas III, IV, V, VI, VII u VIII



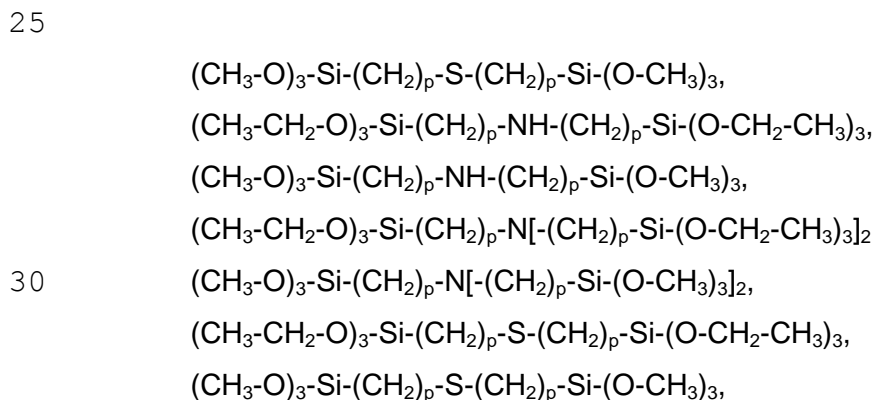
en donde R^6 , independientemente uno de otro, significa hidrógeno o alquilo C_1-C_6 , preferiblemente metilo, etilo o propilo,

R^7 es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o un radical glicidilo (1,2-epoxipropilo),

20 R^8 es hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ,

R^9 y R^{10} , independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo C_1-C_6 y p es un número entero entre 1 y 12.

Silanos de las fórmulas III, IV y V particularmente preferidos son los compuestos:



en donde p posee el significado arriba definido.

Otros silanos empleados preferiblemente son silanos dímeros, trímeros u oligómeros.

Los silanos pueden emplearse como compuestos individuales o en forma de mezclas.

5 Como ejemplos de compuestos de silano de los tipos arriba mencionados, que se pueden adquirir en el comercio, se pueden mencionar:

Silanos con el nombre comercial Dynasytan® (Degussa), con el nombre comercial Geniosil® (Wacker) o con el nombre comercial Silquest® (GS Silicones).

10 A organosilanos que se incorporan en el polímero pertenecen monómeros etilénicamente insaturados y con contenido en grupos alcoxisilano de la fórmula general $R^{11}Si(CH_3)_{0-2}(OR^{12})_{3-1}$, en donde R^{11} tiene el significado de $CH_2=CR^{13}-(CH_2)_{0-1}$ o $CH_2=CR^{13}CO_2(CH_2)_{1-3}$, R^{12} es un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C, no ramificado o ramificado, eventualmente sustituido, que eventualmente puede estar
15 interrumpido por un grupo éter, y R^{13} representa hidrógeno o metilo.

Se prefieren silanos de las fórmulas $CH_2=CR^{13}-(CH_2)_{0-1}Si(CH_3)_{0-1}(OR^{12})_{3-2}$ y $CH_2=CR^9CO_2-(CH_2)_3Si(CH_3)_{0-1}(OR^8)_{3-2}$, en donde R^{12} es un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C, no ramificado o ramificado, eventualmente sustituido, y R^{13} representa hidrógeno o metilo.

20 Silanos particularmente preferidos son vinilmetil-dimetoxi-silano, vinilmetil-dietoxi-silano, vinilmetil-di-n-propoxi-silano, vinilmetil-di-iso-propoxi-silano, vinilmetil-di-n-butoxi-silano, vinilmetil-di-sec-butoxi-silano, vinilmetil-di-terc-butoxi-silano, vinilmetil-di-(2-metoxiisopropiloxi)-silano y vinilmetil-dioctiloxi-silano.

Particularmente preferidos son silanos de la fórmula
25 $CH_2=CR^{13}-(CH_2)_{0-1}Si(OR^{14})_3$ y $CH_2=CR^2CO_2-(CH_2)_3Si(OR^1)_3$, en donde R^{14} representa un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C, ramificado o no ramificado, y R^{13} representa hidrógeno o metilo.

Ejemplos de ellos son γ -(met)acriloxipropil-tris-(2-metoxietoxi)-silano, γ -(met)acriloxipropil-tris-metoxi-silano, γ -(met)acriloxipropil-tris-etoxi-silano, γ -(met)acriloxipropil-tris-n-propoxi-silano, γ -(met)acriloxipropil-tris-iso-propoxi-silano, γ -(met)acriloxipropil-tris-butoxi-silano, γ -acriloxipropil-tris-(2-metoxietoxi)-silano, γ -acriloxipropil-tris-metoxi-silano, γ -acriloxipropil-tris-etoxi-silano, γ -acriloxipropil-tris-n-

propoxi-silano, γ -acriloxipropil-tris-iso-propoxi-silano, γ -acriloxipropil-tris-butoxi-silano, así como vinil-tris-(2-metoxietoxi)-silano, vinil-tris-metoxi-silano, vinil-tris-etoxi-silano, vinil-tris-n-propoxi-silano, vinil-tris-iso-propoxi-silano y vinil-tris-butoxi-silano. Los compuestos de silano mencionados pueden emplearse eventualmente también en
5 forma de sus hidrolizados (parciales).

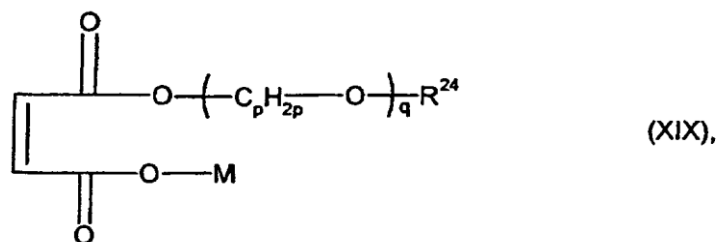
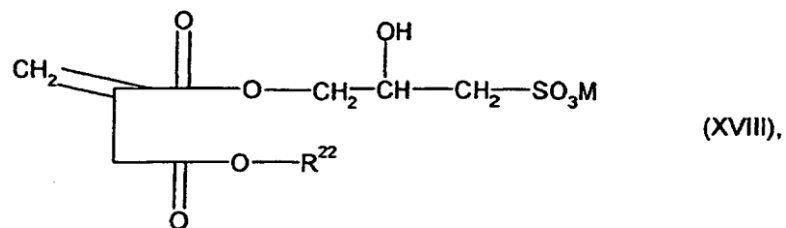
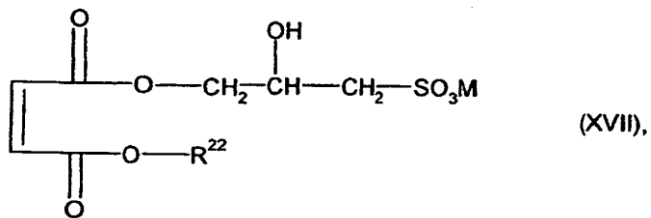
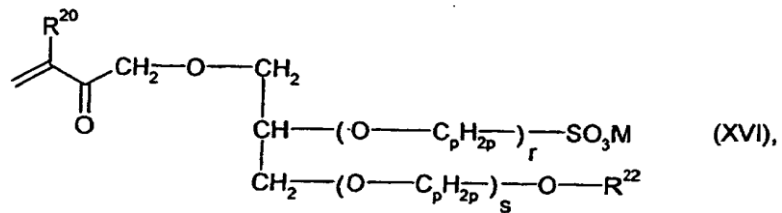
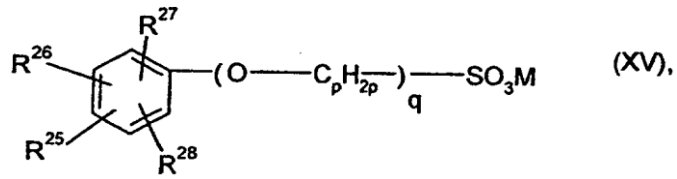
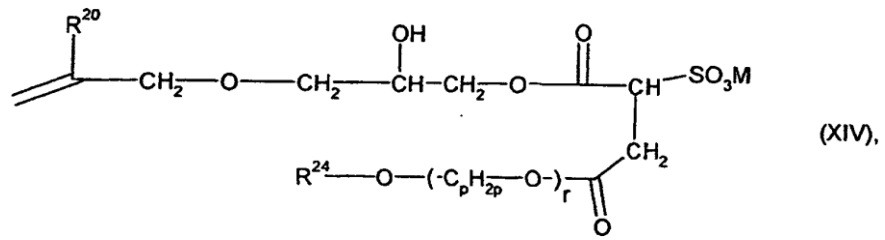
Silanos empleados de manera particularmente preferida son aminoalquiletoxisilanos primarios y secundarios, bis(3-trietoxisililpropil)amina, propiltrimetoxisilano trifuncional $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$,
viniltrietoxisilano $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$, viniltrimetoxisilano $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$,
10 glicidiloxipropiltrietoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, sistema de diaminosilano oligómero, silano glicidil-trimetoxi funcional, silano vinil-trietoxi funcional, silano glicidil-trietoxi funcional, viniltris(2-metoxietoxi)silano, (3-glicidiloxipropil)-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxi-silano, (3-aminopropil)trietoxisilano, N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)-metildimetoxisilano, (3-aminopropil)-trimetoxisilano,
15 (metacriloximetil)metil-dimetoxisilano, (metacriloximetil)trimetoxisilano y/o (metacriloximetil)-metildietoxisilano.

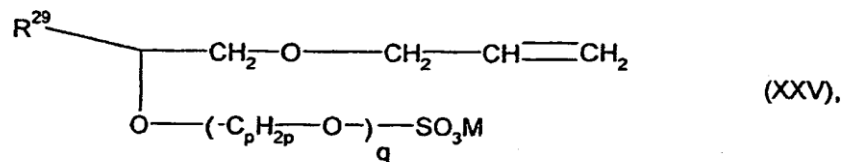
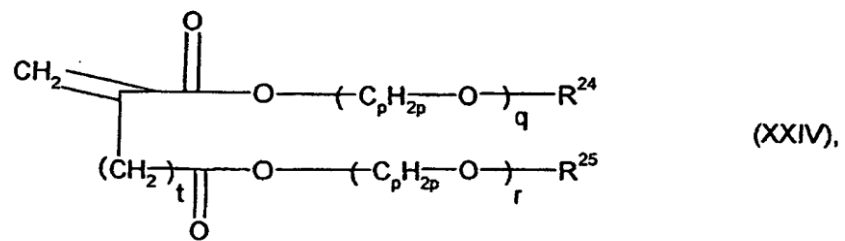
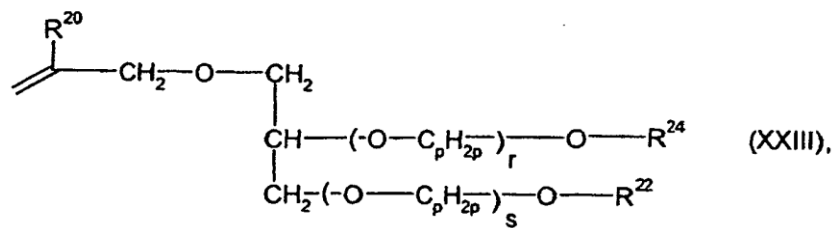
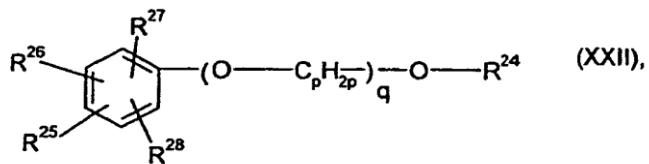
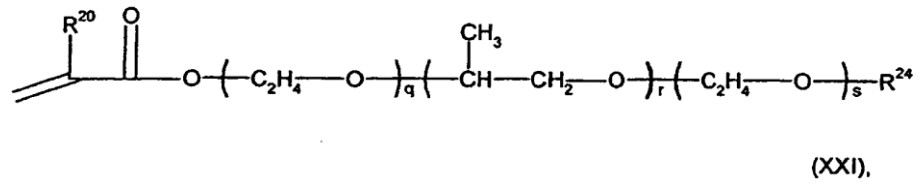
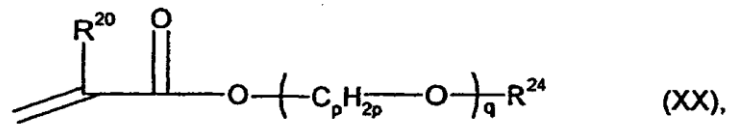
Junto a los monómeros principales del grupo A) y los monómeros del grupo B), los monómeros del grupo C) se emplean, para la preparación de la dispersión de
20 materiales sintéticos, monómeros del grupo D), a saber monómeros tensioactivos etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo aniónico y/o no iónico.

En el caso de estos emulsionantes se trata de tensioactivos que pueden ser incorporados en el copolímero durante la polimerización en emulsión. Habitualmente, los monómeros del grupo D) presentan más de ocho átomos de carbono.

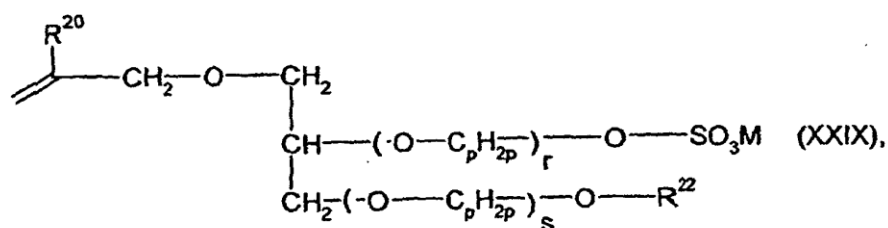
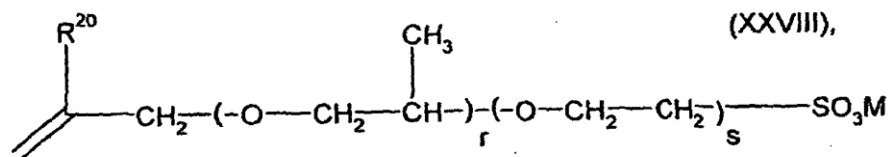
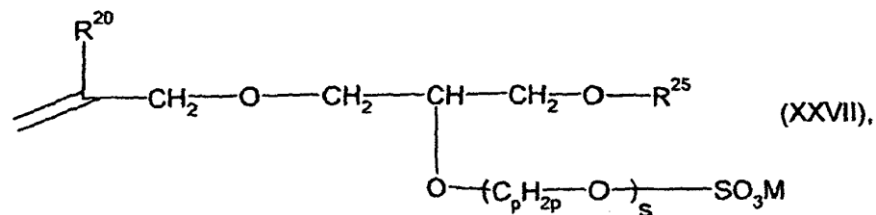
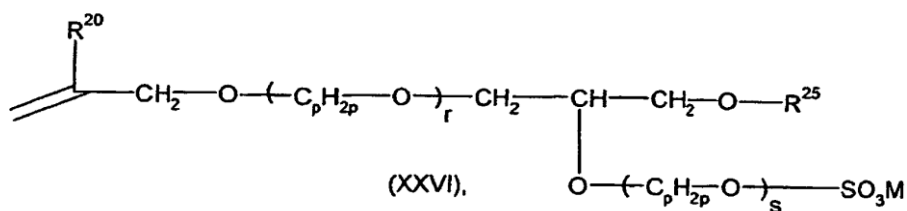
Los monómeros del grupo D) presentan al menos un grupo hidrófilo, en donde el grupo hidrófilo puede ser no iónico, por ejemplo un grupo poliglicol, o puede ser aniónico, por ejemplo un grupo sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato. Preferiblemente, los monómeros del grupo D) presentan adicionalmente al menos un grupo hidrófobo, en donde el grupo hidrófobo puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo, cicloalquilo,
30 alquenilo, arilo o acilo y poseen al menos 9 átomos de carbono.

Preferiblemente, los monómeros del grupo D) presentan un grupo vinilo, un grupo alilo o un radical de un ácido etilénicamente insaturado tal como un radical del

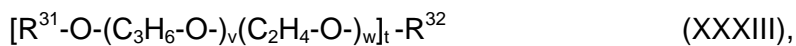
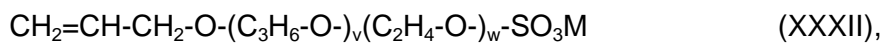
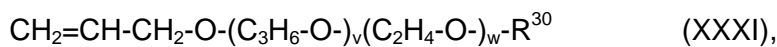
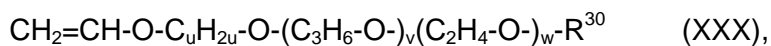




5



5



10 en donde R^{20} y R^{21} , independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 , preferiblemente hidrógeno o metilo,

R^{22} es alquilo C_6 - C_{30} , alquenilo C_6 - C_{30} o alquil C_7 - C_{30} -arilo, preferiblemente alquilo C_8 - C_{24} ,

M significa un catión de metal alcalino, un ion amonio o hidrógeno, preferiblemente un

15 ion sodio o un ion amonio,

R^{25} , R^{26} y R^{27} , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_{30} , alquenilo C_2-C_{30} , cicloalquilo, arilo o acilo, preferiblemente hidrógeno, alquilo C_1-C_{24} o alquenilo C_2-C_4 ,

n y m, independientemente uno de otro, son números enteros de 1 a 4, preferiblemente 2,

p significa un número entero de 2 a 4, preferiblemente 2,

q significa un número entero de 1 a 100, preferiblemente de 4 a 20,

R^{24} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{30} , alquenilo C_2-C_{30} , cicloalquilo, arilo o acilo, preferiblemente alquilo C_1-C_{18} ,

r es un número entero de 0 a 100, preferiblemente de 2 a 20,

R^{28} significa alquenilo C_2-C_4 , preferiblemente vinilo, alilo o metilvinilo,

s es un número entero de 0 a 100, preferiblemente de 2 a 20,

t significa 1 ó 2,

R^{29} significa alquilo C_1-C_{30} , preferiblemente alquilo C_1-C_4 ,

u es un número entero de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10,

v y w, independientemente uno de otro, son números enteros de 0 a 100, preferiblemente de 2 a 20, en donde al menos uno de los números v o w son distintos de cero,

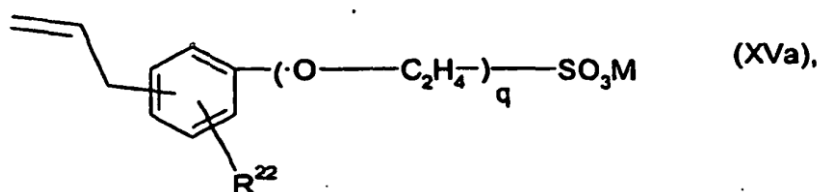
R^{30} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , preferiblemente hidrógeno o metilo,

R^{31} es un radical alquenilo o un radical carboxialquenilo con 6-30 átomos de carbono y

R^{32} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o un radical de la fórmula $PO_{4-t}M_{3-t}$.

De estos compuestos precedentemente enumerados se emplean, de manera muy particularmente preferida, aquellos que presentan al menos 9 átomos de carbono.

De manera muy particularmente preferida, como monómero del grupo D) se emplea un compuesto de la fórmula XVa



en donde q, R^{22} y M tienen los significados arriba definidos.

Junto a los monómeros principales del grupo A), los monómeros del grupo B),

los monómeros del grupo D) y, eventualmente, los monómeros C) pueden emplearse, para la preparación de la dispersión de materiales sintéticos, monómeros del grupo E), a saber demás monómeros polimerizables en los radicales que se diferencian de los monómeros de los grupos A) a D).

5 En este caso, se puede tratar de los más diversos grupos de monómeros.

A los monómeros del grupo E) pertenecen, por ejemplo, monómeros funcionales no iónicos, etilénicamente insaturados tales como N-vinil-lactamas solubles en agua tales como, por ejemplo, N-vinilpirrolidona.

10 Además, en calidad de monómeros funcionales no iónicos, etilénicamente insaturados, entran en consideración nitrilos de ácidos carboxílicos C_3-C_8 etilénicamente insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, así como monómeros mejoradores de la adherencia y reticulantes. También pueden emplearse como monómeros dienos C_4-C_8 conjugados tales como 1,3-butadieno, isopreno y cloropreno, o hidrocarburos alifáticos, etilénicamente insaturados y eventualmente
15 sustituidos con halógeno tales como etileno, propileno, butileno, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

A los monómeros mejoradores de la adherencia pertenecen tanto compuestos que presentan una unidad acetoacetoxi unida covalentemente al sistema de doble enlace, como compuestos con grupos urea unidos covalentemente. A los compuestos
20 mencionados en primer lugar pertenecen, en particular, (met)acrilato de acetoacetoxietilo y éster alílico del ácido acetoacético. A los compuestos con contenido en grupos urea pertenecen, por ejemplo, N-vinil- y N-alil-urea, así como derivados de la imidazolidin-2-ona tales como N-vinil- y N-alil-imidazolidin-2-ona, N-viniloxi-etilimidazolidin-2-ona, N-(2-(met)acrilamidoetil)-imidazolidin-2-ona, N-(2-(met)-
25 acriloxietil)imidazolidin-2-ona, N-(2-(met)acriloxi-acetamidoetil)imidazolidin-2-ona, así como otros inductores de la adherencia conocidos por el experto en la materia a base de urea o imidazolidin-2-ona. Para la mejora de la adherencia se adecua también diacetonaacrilamida en combinación con una carga posterior de dihidrazida del ácido adípico para la dispersión.

30 Como monómeros reticulantes pueden emplearse tanto monómeros bifuncionales como polifuncionales. Ejemplos de ellos son ftalato de dialilo, maleinato de dialilo, cianurato de trialilo, tetra-aliloxietano, divinilbenceno, 1,4-di-(meti)acrilato de

butanodiol, di (met)acrilato de trietilenglicol, adipato de divinilo, (met)acrilato de alilo, crotonato de vinilo, metilenbisacrilamida, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de pentaeritritol y triacrilato de trimetilolpropano.

5 Los copolímeros empleados de acuerdo con la invención se derivan de al menos el 40% en peso, preferiblemente el 50 al 90% en peso de monómeros principales del grupo A). En este caso, se puede tratar de un monómero o de una mezcla de diferentes monómeros de este grupo.

10 Además, los copolímeros empleados de acuerdo con la invención se derivan en un 0,1 a 10% en peso, preferiblemente 1 a 6% en peso, de manera particularmente preferida 1 a 4% en peso de monómeros del grupo B). En este caso, se puede tratar de un monómero o de una mezcla de diferentes monómeros de este grupo.

15 Además, los copolímeros empleados de acuerdo con la invención se derivan en un 1 a 15% en peso, preferiblemente 2 a 10% en peso de monómeros con contenido en alcoxisilano del grupo C). En este caso, se puede tratar de un monómero o de una mezcla de diferentes monómeros de este grupo. Los monómeros del grupo C) son opcionales, no obstante se prefiere su empleo. En lugar de o adicionalmente a los monómeros del grupo C) pueden emplearse monómeros con contenido en alcoxisilano con funcionalidad amino, mercapto o epóxido.

20 La proporción de los monómeros del grupo D) en los copolímeros de acuerdo con la invención asciende a 0,1 a 10% en peso, preferiblemente a 0,5 a 5% en peso, de manera particularmente preferida a 0,5 a 3% en peso.

La proporción de los monómeros del grupo E) en los copolímeros de acuerdo con la invención asciende a 0 a 20% en peso, preferiblemente a 1 a 15% en peso.

25 Los datos cuantitativos de los monómeros se refieren a la cantidad total de los monómeros empleada en la polimerización en emulsión y, eventualmente, en la carga posterior. La proporción de los monómeros incorporados por polimerización en el copolímero corresponde, en general, a los monómeros añadidos.

Preferiblemente, se utilizan dispersiones de polímeros derivadas de acrilatos, metacrilatos y/o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos.

30 Mezclas de monómeros preferidas a base de los monómeros para la preparación de poli-(met)acrilatos, eventualmente junto con ésteres vinílicos, son acetato de vinilo/acrilato de butilo, acetato de vinilo/maleinato de dibutilo, acetato de

vinilo/fumarato de dibutilo, acetato de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo, acetato de vinilo/eteno/acrilato de butilo, acetato de vinilo/eteno/maleinato de dibutilo, acetato de vinilo/eteno/fumarato de dibutilo, acetato de vinilo/eteno/acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo/acrilato de butilo, metacrilato de metilo/estireno/acrilato de butilo, metacrilato de butilo/acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo/estireno/acrilato de 2-etilhexilo, estireno/acrilato de butilo, estireno/acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo/acrilato de isobutilo, metacrilato de metilo/acrilato de isopropilo.

Otras mezclas monómeras preferidas a base de los monómeros para la preparación de poli(ésteres vinílicos), eventualmente junto con otros monómeros funcionales son acetato de vinilo/cloruro de vinilo/eteno, acetato de vinilo/laurato de vinilo/eteno, acetato de vinilo/éster vinílico del ácido versático/acrilato de 2-etilhexilo, acetato de vinilo/laurato de vinilo/eteno/cloruro de vinilo, acetato de vinilo/éster vinílico del ácido versático/eteno/cloruro de vinilo, éster vinílico del ácido versático/eteno/cloruro de vinilo, acetato de vinilo/éster vinílico del ácido versático, acetato de vinilo/éster vinílico del ácido versático/eteno y acetato de vinilo/eteno, siendo particularmente preferida la combinación acetato de vinilo/eteno.

Dispersiones acuosas de materiales sintéticos, que contienen

a) un copolímero preparado mediante polimerización en emulsión, que se deriva de

A) al menos 40% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, eventualmente monómeros vinilaromáticos y/o eventualmente ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados,

B) 0,1 a 10% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos sulfónicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos fosfóricos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos fosfónicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de amidas de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados,

C) 0,5 a 15% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo alcoxisililo,

D) eventualmente hasta 10% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo emulsionante aniónico y/o no iónico, y

5 E) eventualmente hasta 20% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de demás monómeros copolimerizables con los monómeros de los grupos A), B), C) y eventualmente D), con la condición de que en lugar de o adicionalmente a la copolimerización del monómero C) después de la polimerización en emulsión se añadan 0,5 a 15% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de un
10 monómero que presenta, junto a al menos un grupo alcoxisililo, al menos un grupo amino, mercapto o epóxido, y

b) dióxido de silicio coloidal,

son nuevas y, asimismo, son objeto de la presente invención.

De manera particularmente preferida, en las composiciones de acuerdo con la
15 invención se emplea, en calidad de dispersión de materiales sintéticos, una dispersión de polímeros preparada mediante polimerización en emulsión en los radicales, que es un homopolímero o copolímero derivado de acrilato y/o metacrilato en calidad de monómero principal (“poliacrilato”) o un homopolímero o copolímero derivado de éster vinílico en calidad de monómero principal (“poli(éster vinílico)”), preferiblemente un
20 poliacrilato o un poli(éster vinílico) con una temperatura de transición vítrea entre -50 y +50°C. La temperatura de transición vítrea del polímero puede ajustarse por el experto en la materia mediante elección adecuada de las combinaciones de monómeros.

La dispersión de materiales sintéticos empleada de acuerdo con la invención puede estabilizarse junto a los emulsionantes incorporados por polimerización,
25 adicionalmente mediante coloides protectores y/o mediante emulsionantes. Estos pueden presentarse ya durante la polimerización en emulsión o pueden añadirse con posterioridad.

En el caso de los coloides protectores se trata de compuestos polímeros, por ejemplo con pesos moleculares mayores que 2000 g/mol, mientras que, por el
30 contrario, en el caso de los emulsionantes se trata de compuestos de bajo peso molecular, cuyos pesos moleculares relativos se encuentran, por ejemplo, por debajo de 2000 g/mol. Estos compuestos se han añadido ya durante la polimerización y

pueden todavía continuar añadiéndose eventualmente también después de la polimerización.

Ejemplos de coloides protectores son almidón, goma arábiga, alginatos o tragacanto, metil-, etil-, hidroxietil- o carboximetil-celulosa o almidón modificado
5 mediante ácidos saturados o epóxidos, así como sustancias sintéticas tales como poli(alcohol vinílico) (con o sin contenido en acetilo residual) o poli(alcohol vinílico) parcialmente esterificado o acetilado o eterificado con restos saturados, así como polipéptidos tales como gelatina, pero también polivinilpirrolidona, polivinilmetilacetamida o poli-ácido(meti)acrílico. Se prefiere el poli(alcohol vinílico).

10 La proporción en peso de coloides protectores de este tipo, eventualmente presentes, referido a la cantidad total de los monómeros empleados, asciende habitualmente hasta el 15%.

En muchos casos es ventajoso utilizar en la preparación de las dispersiones, adicionalmente a los coloides protectores o en lugar de los coloides protectores,
15 emulsionantes no iónicos y/o aniónicos.

Emulsionantes no iónicos adecuados son emulsionantes no iónicos aralifáticos y alifáticos tales como, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de etoxilación EO: 3 a 50, radical alquilo C₄ a C₉), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C₈ a C₃₆) así como copolímeros de bloques de
20 poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno). Se prefieren etoxilatos de alcanoles de cadena larga (radical alquilo: C₁₀ a C₂₂, grado de etoxilación medio: 3 a 50) y, entre ellos, de manera particularmente preferida aquellos a base de alcoholes nativos, alcoholes de Guerbet u oxoalcoholes con un radical alquilo C₁₂-C₁₈ lineal o ramificado y un grado de etoxilación de 8 a 50.

25 Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, págs. 192-208).

Emulsionantes aniónicos adecuados son sales de metales alcalinos y de amonio de alquilsulfatos (radical alquilo: C₈ a C₁₈), alquilsulfonatos (radical alquilo: C₈
30 a C₁₈), de semiésteres del ácido sulfúrico o monoésteres y diésteres del ácido fosfórico de alcanoles etoxilados (grado de EO: 2 a 50, radical alquilo: C₈ a C₂₂) y alquilsulfonatos (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₉) de ácidos

alquilsulfónicos (radical alquilo: C₁₂ a C₁₈), de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈), de semiésteres del ácido sulfosuccínico y diésteres del ácido sulfosuccínico de alcanos (radical alquilo: C₈ a C₂₂) y alcanos etoxilados (grado EO: 2 a 50, radical alquilo: C₈ a C₂₂) así como alquifenoles no etoxilados y etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo C₄ a C₉). Por normal general, los emulsionantes indicados se emplean como mezclas técnicas, refiriéndose los datos de longitud del radical alquilo y de cadena EO al respectivo máximo de las distribuciones que aparecen en las mezclas. Ejemplos de las clases de emulsionantes mencionadas son

5 (grado EO: 3 a 50, radical alquilo C₄ a C₉). Por normal general, los emulsionantes indicados se emplean como mezclas técnicas, refiriéndose los datos de longitud del radical alquilo y de cadena EO al respectivo máximo de las distribuciones que aparecen en las mezclas. Ejemplos de las clases de emulsionantes mencionadas son

10 ®Texapon K12 (laurilsulfato sódico de la razón social Cognis), ®Emulsogen EP (alquil C₁₃-C₁₇-sulfonato de la razón social Clariant), ®Maranil A 25 IS (n-alquil-(C₁₀-C₁₃) bencenosulfonato de sodio de la razón social Cognis), ® Genapol liquid ZRO (alquil C₁₂/C₁₄-etersulfato de sodio con 3 unidades de EO de la razón social Clariant),

15 ®Hostapal BVQ-4 (sal sódica de un nonilfenoletersulfato con 4 unidades de EO de la razón social Clariant), Aerosol MA 80 (dihexilsulfosuccinato sódico de la firma Cytec Industries), Aerosol A-268 (isodecilsulfosuccinato disódico de Cytec Industries) y Aerosol A-103 (sal disódica de un semiéster del ácido sulfosuccínico con un nonilfenol etoxilado de la razón social Cytec Industries).

Las cantidades de los emulsionantes eventualmente empleados se encuentran en los límites a observar habitualmente. En conjunto, se utilizan por lo tanto hasta

20 aproximadamente 10%, de preferencia 0,1 a 5% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros empleados para la preparación de las dispersiones. Por norma general, en este caso se emplean mezclas a base de emulsionantes aniónicos y no iónicos, pero también se pueden emplear emulsionantes aniónicos y no iónicos solos para la estabilización adicional de las dispersiones.

25 Las dispersiones de materiales sintéticos acuosas empleadas de acuerdo con la invención poseen, típicamente, contenidos en sólidos de 20 a 70% en peso, preferiblemente de 30 a 65% en peso y, de manera particularmente preferida, de 40 a 60% en peso.

Eventualmente, las dispersiones de polímeros empleadas de acuerdo con la invención contienen además otros aditivos en si habituales.

30

En calidad de aditivos y de componentes adicionales pueden utilizarse coadyuvantes para la formación de películas tales como trementina, Texanol®, TxiB®,

butilglicol, butildiglicol, butildipropilenglicol, butiltripropilenglicol; plastificantes tales como ftalato de dimetilo, ftalato de diisobutilo, éster diisobutílico del ácido adípico, Coasol B® y Plastilit 3060®; humectantes tales como AMP 90®, TegoWet.280®, Fluowet PE®; espesantes tales como poliacrilatos, o poliuretanos tales como Borchigel L75® y Tafigel PUR 60®; desespumantes, p. ej. desespumantes de aceites minerales o de silicona; agentes protectores de UV tales como Tinuvin 1130®, emulsionantes estabilizantes añadidos posteriormente o polímeros tales como poli(alcohol vinílico) o éteres de celulosa, coadyuvantes que modifican la reología, p. ej. espesantes de poliacrilato o de poliuretano, y otros aditivos y coadyuvantes tal como son habituales para la formulación de enlucidos y pinturas.

La dispersión de polímeros empleada de acuerdo con la invención se prepara mediante polimerización en emulsión en los radicales. Para llevar a cabo la polimerización en emulsión entra en consideración cualquier técnica seleccionada de forma apropiada y pertinente. A los ejemplos de métodos de la polimerización en emulsión pertenece un proceso discontinuo, en el que un reactor de polimerización se carga con agua, un tensioactivo que sirve como emulsionante y un componente monómero. Para poner en marcha la polimerización, se aumenta la temperatura de la mezcla, y la mezcla se combina con aditivos adecuados tal como un iniciador de la polimerización. En el procedimiento de dosificación de monómeros se aportan al reactor de polimerización agua y emulsionante. Se eleva la temperatura de la mezcla y se añade gota a gota a la mezcla un componente monómero. En el caso del procedimiento de dosificación en emulsión de monómeros, antes de la adición gota a gota del monómero se emulsiona el componente monómero primeramente con un tensioactivo que sirve como emulsionante y con agua y la emulsión que resulta con ella se añade entonces gota a gota a la mezcla.

La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo, por lo tanto, en un procedimiento discontinuo, en un procedimiento de aportación, en un procedimiento discontinuo/de aportación combinado o en un procedimiento continuo. Junto a la preparación de polímeros en emulsión monofásicos también es posible la preparación de polímeros en emulsión polifásicos. Esto tiene lugar mediante polimerización de varias, preferiblemente dos combinaciones de monómeros diferentes en etapas consecutivas. Sin embargo, preferiblemente se emplean polímeros en emulsión

monofásicos.

Como iniciadores en los radicales se utilizan, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo, peróxido de ciclohexanona, hidroperóxido de isopropilcumilo, persulfatos del potasio, sodio y amonio, peróxidos de ácidos
5 carboxílicos alifáticos monovalentes de número entero y saturados con una longitud de cadena C₈-C₁₂, hidroperóxido de butilo terciario, diperóxido de butilo terciario, percarbonato de diisopropilo, dinitrilo del ácido azoisobutírico, peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, perbenzoato de butilo terciario, perclorato de butilo terciario, bis-(3,5,5-trimetil)-hexanoil-peróxido, perpivalato de butilo terciario, hidroperoxipinano,
10 hidroperóxido de p-metano. Los compuestos antes mencionados pueden utilizarse también dentro de un sistema redox, utilizándose conjuntamente sales de metales de transición tales como sales de hierro II u otros agentes reductores. En calidad de agentes reductores o reguladores pueden utilizarse conjuntamente sales alcalinas del ácido oximetanosulfínico, mercaptanos con una longitud de cadena C₁₀-C₁₄, buten-(1)-
15 ol-(3), sales de hidroxilamina, dialquilditiocarbamato de sodio, bisulfito de sodio, bisulfito de amonio, ditionito de sodio, disulfuro de diisopropilxantógeno, ácido ascórbico, ácido tartárico, ácido isoascórbico, ácido bórico, urea y ácido fórmico.

Sin embargo, preferiblemente se utilizan persulfatos solubles en agua, en particular persulfato de amonio o persulfato de sodio para iniciar la polimerización.

20 Asimismo de manera preferida, pueden emplearse reactivos para la transferencia de cadena arbitrarios, seleccionados de manera pertinente entre las sustancias conocidas. Ejemplos de ellos son, entre otros, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y butenol, aldehídos y cetonas tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexano, acetofenona, acetaldehído, aldehído del ácido propiónico,
25 n-butiraldehído, furfural y benzaldehído, así como mercaptanos tales como dodecilmercaptano, laurilmercaptano, mercaptano normal, ácido tioglicólico, tioglicolato de octilo y tioglicerol. Reactivos de transferencia de cadena de este tipo pueden emplearse solos o en forma de una combinación de dos o más de ellos.

Para la polimerización en emulsión puede utilizarse cualquier medio acuoso
30 arbitrario, seleccionado de manera apropiada y pertinente. A ejemplos de medios acuosos pertenecen agua y disoluciones acuoso-alcohólicas. En relación con las propiedades de uso y los costes, se prefiere el agua. Entra en consideración agua de

todo tipo, por ejemplo agua del grifo o agua de intercambio de iones.

El coloide protector y/o emulsionante utilizado para la estabilización puede presentarse asimismo completo o parcialmente completo al comienzo de la polimerización y puede dosificarse parcialmente o puede aportarse dosificadamente por completo durante la polimerización.

La temperatura de polimerización oscila típicamente en el intervalo de 20 a 120°C, preferiblemente en el intervalo de 30 a 110°C y, de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 45 a 95°C.

Después de finalizada la polimerización puede unirse, para la desmonomerización, otro tratamiento posterior, preferiblemente químico, en particular con catalizadores redox tal como, por ejemplo, combinaciones a base de los agentes oxidantes y agentes reductores arriba mencionados. Además, de manera conocida, el monómero residual presente puede separarse, por ejemplo mediante una desmonomerización física, es decir separación por destilación (en particular a través de destilación en vapor de agua) o mediante separación con un gas inerte. Es particularmente eficaz una combinación a base de métodos físicos y químicos que permita una disminución de los monómeros residuales a contenidos muy bajos (< 1000 ppm, preferiblemente < 100 ppm).

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden preparar sin problemas mediante simple mezcladura de las cantidades previstas de los componentes individuales por medio de un mecanismo agitador habitual o similar. En el caso de las composiciones de acuerdo con la invención, la dispersión de materiales sintéticos, que contiene un grupo ácido y un grupo alcoxisililo y que posee diferentes propiedades físicas extraordinarias, se une con el dióxido de silicio coloidal. Por lo tanto, las composiciones se caracterizan por propiedades físicas estables y por extraordinarias propiedades de uso.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden emplearse en el sector de la construcción, a saber en calidad de enlucidos o como pinturas. De manera particularmente preferida, estas composiciones se utilizan como enlucidos, pinturas para fachadas y pinturas para tejas. Estos usos son asimismo objeto de la presente invención. Enlucidos y pinturas empleados de manera particularmente preferida de acuerdo con la invención se estabilizan bajo el empleo de emulsionantes no iónicos en

calidad de agentes dispersantes, por ejemplo con los productos Surfynol 104 H, Additiol VXW 6208, Nuosperse 2006 y Nuosperse 2008.

5 Todavía otro objeto de la presente invención es el uso de dispersiones de materiales sintéticos que contienen una dispersión acuosa de polímeros preparada mediante polimerización en emulsión en los radicales, derivada de los monómeros A), B), C), D) y, eventualmente, E) arriba descritos, así como dióxido de silicio coloidal en enlucidos o en pinturas.

10 Los siguientes Ejemplos sirven para explicar la invención. Las partes y los porcentajes indicados en los Ejemplos se refieren al peso, en la medida que no se indique otra cosa.

Ejemplos 1 a 5

15 Prescripción de trabajo para la preparación de la dispersión de copolímeros utilizable según la invención según el Ejemplo 1

20 En un reactor de 2,5 litros, equipado con agitador de ancla y refrigerador, se añadió una carga previa conforme a la Tabla 1 y se calentó hasta 80°C. A continuación, se añadió lo más rápidamente posible 5% de la dispersión de monómeros descrita en la Tabla 1 e inmediatamente después se agregó una disolución de 0,38 g de peroxodisulfato de potasio en 18 g de agua. Después de 15 minutos de polimerización, se añadieron por separado el resto de la emulsión de monómeros y una disolución de 1,54 g de peroxodisulfato de potasio en 72 g de agua en el transcurso de 4 horas, manteniéndose la temperatura a 80°C. 30 minutos después de finalizada la adición, se añadieron al reactor 9,36 g de una disolución acuosa de amoníaco al 12,5%, y la temperatura se mantuvo durante otra hora a 80°C. 25 A continuación, la tanda se enfrió hasta la temperatura ambiente, y en el transcurso de 30 minutos se añadieron a la tanda 1047,46 g de una dispersión coloidal de dióxido de silicio (contenido en sólidos: 41%; tamaño de partícula: 25 nm, pH:9,9).

30 Las dispersiones de los Ejemplos 2 a 5 se prepararon análogamente a la prescripción de trabajo anterior. Particularidades en cuanto a la realización del ensayo se representan en la siguiente Tabla 1. En el caso de los Ejemplos Comparativos 2 y 4 no se añadió dióxido de silicio coloidal. La Tabla 2 muestra algunas propiedades de

las dispersiones obtenidas.

Tabla 1: Composición de las dispersiones de polímeros preparadas

5

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Carga previa					
Agua (g)	308	308	308	308	308
Emulsionante D) ¹⁾ (g)	25,3	25,3	0,6	0,6	0,6
Emulsión de monómeros					
Agua (g)	299	408	299	324	341,7
Emulsionante D) ¹⁾ (g)	13,1	13,1	37,7	37,7	37,7
Ácido metacrílico (g)	18,9	18,9	18,9	18,9	18,9
Metacrilato de metilo (g)	295,8	295,8	295,8	295,8	295,8
Acrilato de butilo (g)	304,2	304,2	304,2	304,2	304,2
Vinil-trietoxisilano (g)	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1
Carga posterior					
Dióxido de silicio coloidal (g)	1047,5	-	1030	-	515
Agua (g)	-	-	-	78	-
¹⁾ Poli(oxi-1,2-etandiil)-alfa-sulfo-omega-[4-nonil-2-(1-propenil)-fenoxi] (ramificado sal de amonio)					

Tabla 2: Propiedades físicas de las dispersiones de polímeros preparadas

10

Ejemplo N°	Contenido en sólidos (%)	Viscosidad según Brookfield mPas (23°C, 20 rpm)	Valor del pH	Tamaño de partículas (mm) ²⁾
1	45,2	1290	8,4	108
2	45,0	9200	7,8	78
3	45,0	80	8,5	139
4	44,7	370	8,4	126
5	44,9	100	8,4	151
²⁾ Tamaño medio de las partículas (media ponderada) determinado mediante dispersión dinámica de la luz				

Con las dispersiones de los Ejemplos 1 y 2 se prepararon pinturas según la siguiente receta (PP = partes en peso):

- 242 PP de agua
- 5 242 PP de 1,2-propilenglicol
- 52 PP de Dispex GA 40 (producto comercial de la razón social Ciba Specialtiy Chemicals; agente dispersante que contiene sal de amonio de un copolímero de ácido acrílico)
- 10 PP de AMP 90 (2-amino-2-metil-i-propanol)
- 10 20 PP de desespumante BYK 022
- 20 PP de biozida Mergal K7
- se mezclaron, bajo agitación se incorporaron 740 PP de dióxido de titanio Kronos 2190 y, a continuación, se dispersaron durante 20 minutos con un disolvedor con una velocidad circunferencial de al menos 14 m/s en el disco
- 15 dentado. Después del enfriamiento de la combinación de pigmentos se mezclaron, con agitación,
- 185 PP de aglutinante (dispersión)
- 33 PP de combinación de pigmentos.
- Durante la ulterior agitación, a una velocidad de agitación moderada se
- 20 añadieron
- 1,5 PP de amoníaco (al 25%)
- 15,3 PP de 1,2-propilenglicol
- 3,7 PP de Texanol (producto comercial de la razón social Eastman Chemicals; disolvente que contiene monoisobutirato de 2,2,2-trimetil-1,3-pentanodiol) y, al
- 25 final, se añadió la mezcla de espesante
- 8,3 PP de Mowilith LDM 7002 (aprox. al 18% en agua).

Con las dispersiones de los Ejemplos 1 y 2 se prepararon enlucidos según la receta indicada en la Tabla 3 (PP = partes en peso)

30 Tabla 3: Enlucido

Componentes	Partes en peso
Agua	53,5

Agente espesante (poliacrilato)	1,5
Mowiplus XW 330, agente dispersante	3,0
Calgon N, 10%, humectante	6,0
Lejía de sosa, 10%	2,0
Agitan, desespumante	2,0
Dispersión ³⁾	140,0
Dióxido de titanio Kronos 2160	20,0
Arcilla caolín B	20,0
Carbonato de calcio, Omyacarb 40 GU	150,0
Carbonato de calcio, Omyacarb 130 GU	170,0
Calcilita 0,1-0,5	100,0
Calcilita 1,5-2,0	300,0
Trementina	4,0
Acetato de butildiglicol	6,0
Polietileno	2,0
³⁾ conforme a los Ejemplo 1 y 2	

Los componentes listados en la Tabla 3 se elaboraron para formar un enlucido en un recipiente de agitación.

Ensayos técnicos de aplicación

5

Resistencia al bloqueo

Para examinar la resistencia al bloqueo, tarjetas de poder cubriente de la razón social BYK Mallinckrodt o de la razón social Morest se revistieron con un espesor de capa en húmedo de 50 µm. Después de secar durante 24 horas, dos tarjetas revestidas se dispusieron una sobre otra con sus caras revestidas y se solicitaron durante 2 horas a la temperatura ambiente con $3,1 \cdot 10^4$ N/m². A continuación, se determinó la fuerza necesaria para separar de nuevo las tarjetas una de otra.

15 Ensayo del corte reticular

Placas de vidrio se revistieron con un espesor de película en húmedo de 200 µm y se secaron a 23°C durante 24 horas a una humedad del aire del 50%. El ensayo del corte reticular tuvo lugar conforme a la norma DIN 51151.

20

Ensayo en blisters

Las pinturas se aplicaron con un rodillo de pintor de forma bien cubriente sobre una placa de vidrio. Después de un tiempo de secado de 24 horas, se aplicó de la misma manera una segunda capa. El tamaño de la superficie pintada ascendió a 20 x 30 cm. Después de un secado durante 24 horas de la segunda capa, las placas de vidrio se dispusieron con la cara revestida hacia abajo sobre un baño de agua (baño de blíster). La temperatura del baño de agua ascendió a 50°C. La distancia de la superficie del agua a la placa de muestra ascendió a 15 cm, y las placas de muestra cubrieron el baño de agua en toda su superficie. Después de sollicitación durante 8 horas, las placas de muestra se retiraron del baño de blíster y se dispusieron en posición vertical a la temperatura ambiente para el secado. El tiempo de secado ascendió a al menos 2 horas. La valoración tuvo lugar visualmente en la muestra secada. Se enjuiciaron la adherencia y la formación de ampollas.

15 Determinación de la tendencia al ensuciamiento con suspensiones de suciedad

La pintura a investigar se extendió con una rasqueta cuadrículada (300 µm) sobre planchas de fibrocemento, Eterplan, 300 x 150 x 4 mm. El enlucido a investigar se aplicó sobre las planchas de Eterplan y se secó durante 24 horas a la temperatura ambiente.

Como medio de ensayo servía una suspensión de suciedad a base de 17% de negro de gas, 70% de polvo estándar japonés nº 8 y 13% de brea especial nº 5 (razón social Worlee). El polvo de suciedad estándar triturado (1,0 g) se mezcló agitando en butilglicol (1,0 g) y se suspendió en 998,0 g de agua.

Las tablas de muestra se colocaron sobre una base en un ángulo de 60°. 500 ml de la suspensión de suciedad se aportaron uniformemente gota a gota sobre las tablas de muestras en circuito con una bomba durante 30 minutos. Después, se secó durante 24 horas a 50°C. A continuación, se determinó el valor L conforme a la norma DIN 5033. Este ciclo se repitió cinco veces y cada vez se determinó el valor L. En cada nuevo ciclo se utilizó una nueva suspensión de suciedad. En la determinación del valor L se llevaron a cabo las mediciones en cuatro puntos de la superficie y a partir de ellas se determinó el valor medio. Por cada ciclo se determinó la diferencia del

valor L (valor L, blanco = al comienzo del ciclo; valor L, negro = al finar del ciclo).

Resultados de los exámenes técnicos de aplicación

5 Tendencia al ensuciamiento

En la determinación de la tendencia al ensuciamiento con suspensiones de suciedad, un enlucido que contenía la dispersión del Ejemplo 1 mostró una diferencia de los valores L (blanco-negro) de 9,8. Por el contrario, un enlucido que contenía la dispersión del Ejemplo Comparativo 2 presenta una diferencia de los valores L (blanco-negro) de 16,2.

Después de 3 meses de mantener las muestras a la intemperie, un enlucido que contenía la dispersión del Ejemplo 1 mostró una diferencia de los valores L de 2,5. Por el contrario, un enlucido mantenido a la intemperie que contenía la dispersión del Ejemplo Comparativo 2 presentaba una diferencia de los valores L de 3,5. Después de 6 meses de exposición a la intemperie de las muestras, un enlucido que contenía la dispersión del Ejemplo 1 mostraba una diferencia de los valores L de 3,9. Por el contrario, un enlucido mantenido a la intemperie que contenía la dispersión del Ejemplo Comparativo 2 presentaba una diferencia de los valores L de 5,5.

20 Corte reticular

En el ensayo del corte reticular, una pintura que contenía la dispersión del Ejemplo 1 no mostraba bordes de corte desportillados (clasificación 0). Por el contrario, una pintura que contenía la dispersión del Ejemplo Comparativo 2 mostraba mellas en el 15-35% de los cantos de corte (clasificación 3).

Resistencia al bloqueo

30 En el ensayo de la resistencia al bloqueo, una pintura que contenía la dispersión del Ejemplo 1 mostró una resistencia al bloqueo de 40 g/6,25 cm². Por el contrario, una pintura que contenía la dispersión del Ejemplo Comparativo 2 mostró

una resistencia al bloqueo de 1300 g/6,25 cm².

Ensayo en blísters

- 5 En el ensayo en blísters, una pintura que contenía la dispersión del Ejemplo 1 no mostró la formación de ampolla alguna y se adhería bien. Por el contrario, una pintura que contenía la dispersión del Ejemplo Comparativo 2 mostró una fuerte formación de ampollas y sólo una adherencia insatisfactoria.

10 Ejemplos 6 a 8

Primeramente, se preparó una pasta de acuerdo con la receta de la siguiente tabla.

Componentes	Partes en peso
Agua	140,0
Agente espesante (Tylose)	2,0
Agitan 281	4,0
Agente dispersante, Lopon 895	4,0
Calgon N, 10%	5,0
Dióxido de titanio Kronos 2160	200,0
Carbonato de calcio, Omyacarb 5 GU	210,0
Micro talco AT1	40,0
Arcilla caolín B	20,0
Amoniaco, conc.	2,0
Acetato de butildiglicol	17,0
Tafigel PUR 40 1:9 en agua	6,0

15

Para la preparación de las pinturas de los Ejemplos 6, 7 y 8, en cada caso 65 partes de la pasta se agitaron conjuntamente con 35 partes de la dispersión como sigue hasta que resultaba una pintura homogénea:

- 20 Ejemplo 6: 65 partes de pasta y 35 partes de dispersión conforme al Ejemplo 3.

Ejemplo Comparativo 7: 65 partes de pasta y 35 partes de dispersión conforme al Ejemplo 4.

Ejemplo 8: 65 partes de pasta y 35 partes de dispersión conforme al Ejemplo

5.

En las Figuras 1 a 3 se representan fotografías por microscopía electrónica de rastreo (MER) de superficies pintadas a base de las pinturas que contienen la dispersión del Ejemplo 6 (Figura 1), la dispersión del Ejemplo 8 (Figura 2) y la dispersión del Ejemplo 7 (Figura 3).

Las muestras para las fotografías MER se prepararon como sigue: las pinturas se aplicaron sobre portaobjetos y se secaron a la temperatura ambiente. Después, las superficies se examinaron en un microscopio electrónico de rastreo con un aumento de 100.000. Las pinturas de acuerdo con la invención muestran una clara nonoestructura de la superficie de la pintura (Figuras 1 y 2), que se diferenciaba claramente de la pintura comparativa (Figura 3).

Ejemplos 9 y 10: Preparación de una dispersión de copolímeros de acetato de vinilo/etileno con y sin dióxido de silicio coloidal.

En un equipo de presión con agitador, calefacción de envolvente y bombas dosificadoras se introdujo una disolución acuosa que consistía en los siguientes componentes:

22.000 g de agua, 86 g de acetato de sodio, 1.440 g de una disolución acuosa al 70% en peso de un etoxilato de oxoalquilo con 28 moles de óxido de etileno, 2.160 g de una disolución acuosa al 10% en peso de poli(alcohol vinílico) (viscosidad de la disolución acuosa al 4% en peso, 18 mPa*s), 1.127 g de una disolución al 15% en peso de laurilsulfato de sodio, 577 g de una disolución acuosa al 30% en peso de vinilsulfonato sódico y 8 g de una disolución acuosa al 1% en peso de $\text{Fe-II}(\text{SO}_4) \times 7 \text{H}_2\text{O}$. El valor del pH de la disolución ascendía a 7,2. El equipo se liberó del oxígeno del aire y se comprimió etileno en el equipo. A una presión de etileno de 20 bar, se incorporaron dosificadamente 1.500 g de acetato de vinilo. Se calentó hasta una temperatura interna de 60°C y, con ello, la presión de etileno aumentó hasta 40 bar. Entonces se incorporó dosificadamente 10% de una disolución a base de 27,1 g de Brüggolit C en 2.000 g de agua. A continuación, se aportó dosificadamente 10% de una disolución a base de 27,1 g de hidroperóxido de t-butilo en 2.000 g de agua a

una temperatura interna de 60°C, y se enfrió para la evacuación del calor de la reacción. A continuación, se aportó dosificadamente una mezcla a base de 28.800 g de acetato de vinilo y 70 g de viniltrimetoxisilano (VTM) y el restante 90% de la disolución de reducción e iniciador, manteniendo la presión de etileno en 40 bar, hasta que en el reactor se encontraban 4.135 g de etileno. Luego se aportó dosificadamente una disolución a base de 36 g de persulfato de sodio en 600 g de agua, y la temperatura interna se elevó hasta 80°C y se mantuvo durante 1 hora a esta temperatura. Seguidamente, con agitación se expulsó por gasificación la mayor parte del etileno que no había reaccionado y se añadieron 2 l de agua. Luego, se separaron por destilación 2 l de agua mediante la aplicación de vacío en el espacio de 2 horas, con lo que el contenido en acetato de vinilo residual de la dispersión se redujo a 0,05% en peso, referido a la dispersión. Mediante repetición del procedimiento de separación, se alcanzó un contenido en acetato de vinilo residual de 0,012% en peso. A continuación, la tanda se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión de un copolímero que presentaba 12% en peso de unidades derivadas de etileno, 0,5% en peso de unidades derivadas de vinilsulfonato de Na, 0,2% en peso de unidades derivadas de viniltrimetoxisilano. El contenido en poli(alcohol vinílico) ascendió a 0,6% en peso, referido al contenido en sólidos; el contenido en etoxilato de oxoalquilo ascendió a 3% en peso, referido al contenido en sólidos; el contenido en sólidos de la dispersión ascendió a 54%.

Para la preparación del Ejemplo Comparativo 9, la dispersión se diluyó con 1.896 g de agua. El contenido en sólidos ascendió a 51%.

Para la preparación del Ejemplo 10 de acuerdo con la invención, se añadieron a la dispersión, en el transcurso de 30 minutos, 8.752 g de una dispersión coloidal de dióxido de silicio (contenido en sólidos: 40%). El contenido en sólidos ascendió al 51%.

Para examinar la resistencia de bloqueo, portaobjetos de vidrio se revistieron con un espesor de la capa en húmedo de 300 µm. Después del secado durante 24 horas, dos portaobjetos revestidos se dispusieron uno sobre otro con sus caras revestidas y se solicitaron durante 2 horas a la temperatura ambiente por su propio

peso. A continuación, se determinó la fuerza necesaria para poder separar de nuevo a los portaobjetos uno de otro.

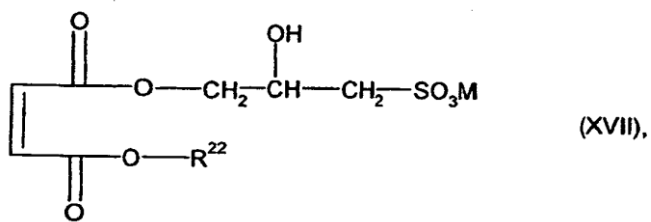
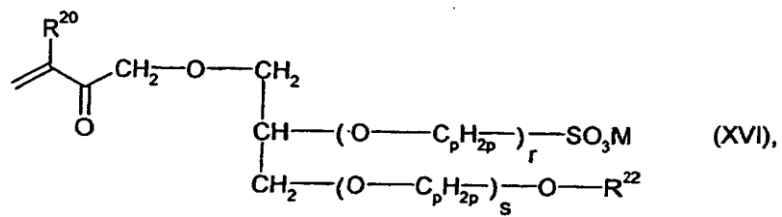
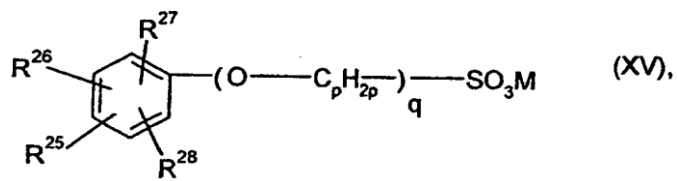
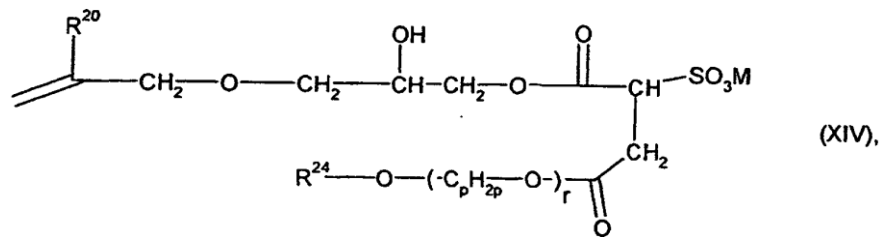
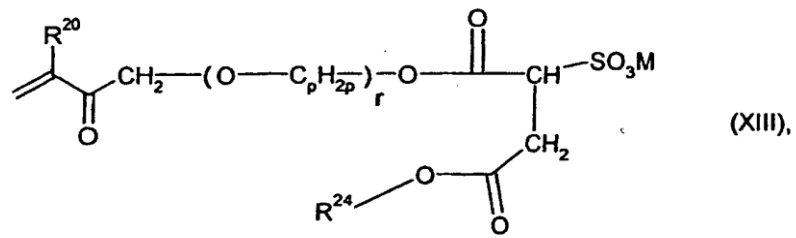
Para el Ejemplo Comparativo 9 se determinó una resistencia de bloqueo de 2.444 g/6,25 cm². El ejemplo de acuerdo con la invención mostró una resistencia al
5 bloqueo claramente mejor de 609 g/6,25 cm².

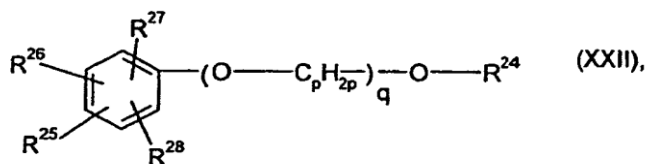
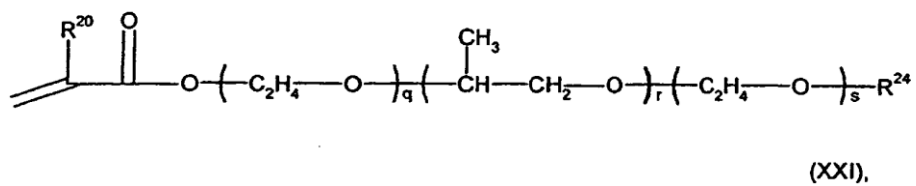
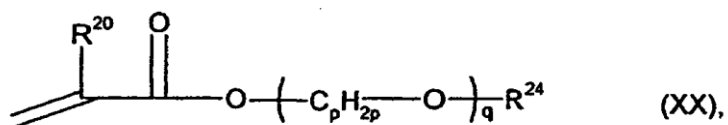
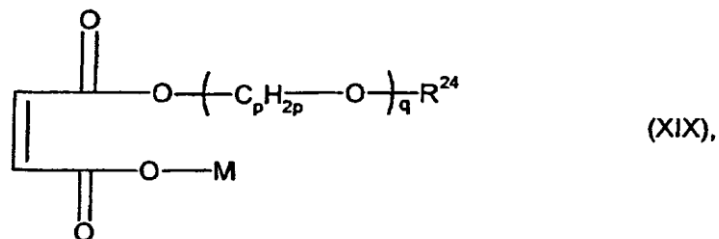
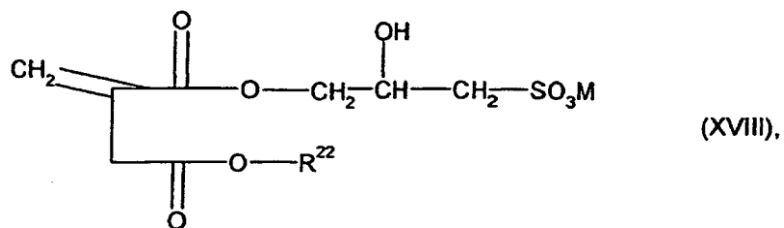
REIVINDICACIONES

- 1.- Composición que contiene
- 5 a) material de carga mineral, en donde la proporción de partículas con un diámetro de al menos 40 μm asciende a al menos el 40% en peso, o material de carga mineral, en donde el diámetro medio de las partículas es de 1 a 40 μm , en donde el material de carga presenta un índice de refracción menor que 1,75,
- b) pigmento, que presenta un índice de refracción mayor o igual que 1,75,
- c) dióxido de silicio coloidal, y
- 10 d) dispersión acuosa de materiales sintéticos que contiene un copolímero preparado por polimerización en emulsión, el cual se deriva de
- A) al menos 40% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, monómeros vinilaromáticos o
- 15 combinaciones de dos o más de estos monómeros,
- B) 0,1 a 10% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos sulfónicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos
- 20 fosfónicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de amidas de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados,
- C) 0,5 a 15% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo alcoxisililo,
- 25 D) 0,1 a 10% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de un monómero tensioactivo, etilénicamente insaturado, que contiene al menos un grupo emulsionante aniónico y/o no iónico, y
- E) eventualmente hasta 20% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de demás monómeros copolimerizables con los
- 30 monómeros de los grupos A), B), C) y D), con la condición de que en lugar de o adicionalmente a la copolimerización del monómero C) después de la polimerización en emulsión se añadan 0,5 a 15% en

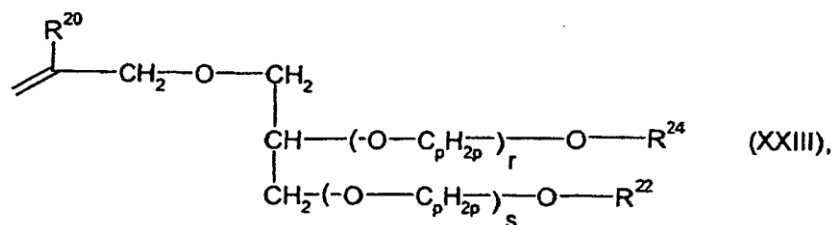
peso, referido a la cantidad total de monómeros, de un monómero que presenta, junto a al menos un grupo alcoxisililo, al menos un grupo amino, mercapto o epóxido.

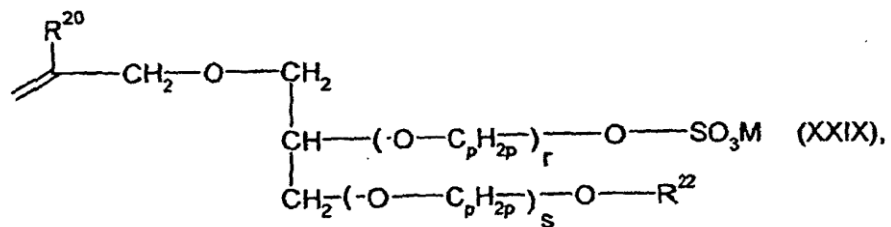
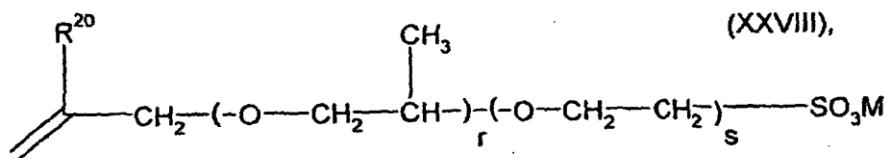
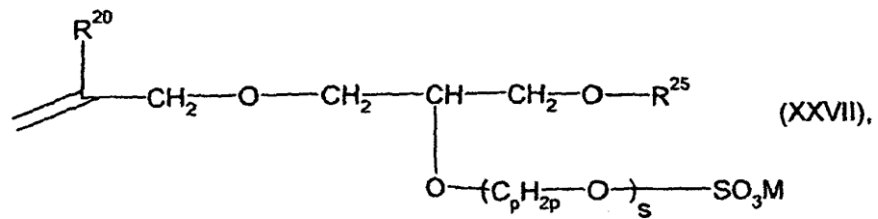
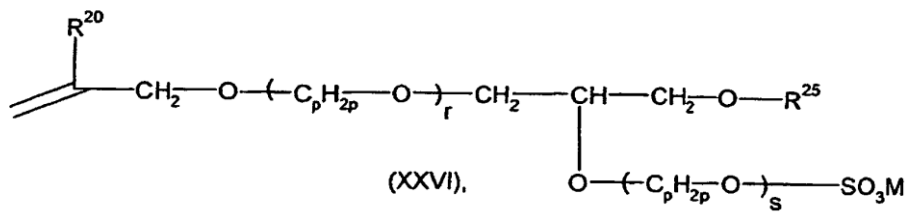
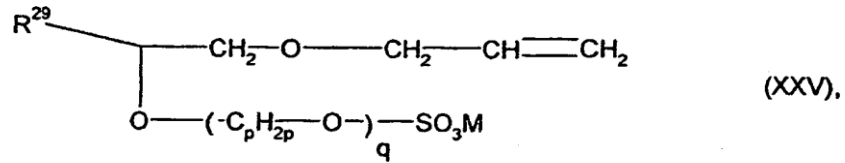
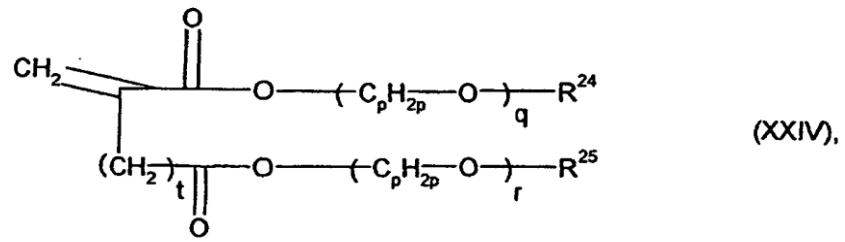
- 5 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque ésta contiene adicionalmente e) silicato soluble en agua y/o f) resina de silicona.
- 10 3.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque ésta contiene un material de carga mineral a), en donde la proporción de partículas con un diámetro de al menos 40 μm asciende a al menos el 40% en peso, y porque este material de carga está presente en una cantidad de 50 a 80% en peso, referido a la formulación total.
- 15 4.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque ésta contiene un material de carga mineral a), en donde el diámetro medio de las partículas asciende a 1 hasta 40 μm , y porque este material de carga está presente en una cantidad de 20 a 60% en peso, referido a la formulación total.
- 20 5.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el material de carga mineral a) es carbonato de calcio, cuarzo y/o un material de carga silicático, en particular mica o feldespato.
- 25 6.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el pigmento b) es dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc y/o un pigmento de ftalocianina y está presente en una cantidad de 1 a 50% en peso, referido a la formulación total.
- 30 7.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el dióxido de silicio coloidal c) presenta un diámetro medio de 2 a 100 nm y está presente en una cantidad de 5 a 200% en peso, referido a la cantidad del copolímero.
- 8.- Composición según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizada porque el silicato soluble en agua es vidrio soluble alcalino, en particular vidrio soluble de sodio o vidrio soluble de potasio.
- 9.- Composición según una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizada porque la resina de silicona es un polidimetilsiloxano.
- 10.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el componente A) es un éster del ácido acrílico y/o un éster del ácido metacrílico, eventualmente en combinación con estireno.



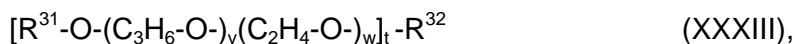
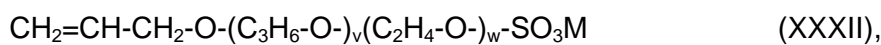
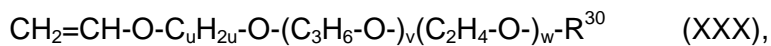


5



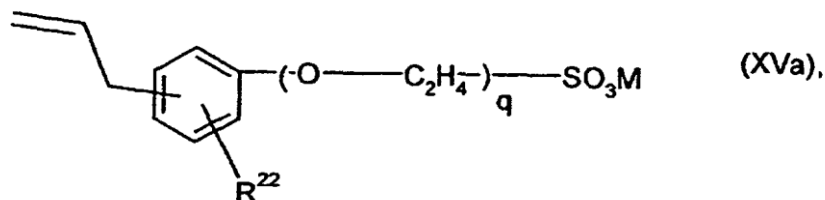


5



- 5 en donde R^{20} y R^{21} , independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 , preferiblemente hidrógeno o metilo,
 R^{22} es alquilo C_6 - C_{30} , alquenilo C_6 - C_{30} o alquil C_7 - C_{30} -arilo, preferiblemente alquilo C_8 - C_{24} ,
M significa un catión de metal alcalino, un ion amonio o hidrógeno, preferiblemente un
10 ion sodio o un ion amonio,
 R^{25} , R^{26} y R^{27} , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1 - C_{30} , alquenilo C_2 - C_{30} , cicloalquilo, arilo o acilo, preferiblemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_{24} o alquenilo C_2 - C_4 ,
n y m, independientemente uno de otro, son números enteros de 1 a 4,
15 preferiblemente 2,
p significa un número entero de 2 a 4, preferiblemente 2,
q significa un número entero de 1 a 100, preferiblemente de 4 a 20,
 R^{24} significa hidrógeno, alquilo C_1 - C_{30} , alquenilo C_2 - C_{30} , cicloalquilo, arilo o acilo, preferiblemente alquilo C_1 - C_{18} ,
20 r es un número entero de 0 a 100, preferiblemente de 2 a 20,
 R^{28} significa alquenilo C_2 - C_4 , preferiblemente vinilo, alilo o metilvinilo,
s es un número entero de 0 a 100, preferiblemente de 2 a 20,
t significa 1 ó 2,
 R^{29} significa alquilo C_1 - C_{30} , preferiblemente alquilo C_1 - C_4 ,
25 u es un número entero de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10,
v y w, independientemente uno de otro, son números enteros de 0 a 100, preferiblemente de 2 a 20, en donde al menos uno de los números v o w son distintos de cero,
 R^{30} significa hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 , preferiblemente hidrógeno o metilo,
30 R^{31} es un radical alquenilo o un radical carboxialquenilo con 6-30 átomos de carbono,
y
 R^{32} es hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 o un radical de la fórmula $\text{PO}_{4-t}\text{M}_{3-t}$.

15.- Composición según la reivindicación 14, caracterizada porque el componente D) se deriva de compuestos de la fórmula XVa



5

en donde q, R²² y M poseen el significado definido en la reivindicación 14.

16.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque ésta contiene al menos un emulsionante no iónico.

17.- Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 16 que contiene un material de carga mineral, en donde la proporción de partículas con un diámetro de al menos 40 µm asciende al menos al 40% en peso, en calidad de enlucido.

18.- Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 16 que contiene un material de carga mineral, en donde el diámetro medio de las partículas asciende a 1 hasta 40 µm, en calidad de pintura, en particular pintura para fachadas o en calidad de pintura para tejas.

19.- Uso de dispersiones de materiales sintéticos que contienen una dispersión acuosa de polímeros, preparada mediante polimerización en emulsión en los radicales, derivada de los monómeros A), B), C), eventualmente D) y eventualmente E) según la reivindicación 1, así como dióxido de silicio coloidal, en enlucidos o en pinturas.

20.- Dispersión acuosa de materiales sintéticos, que contiene

a) un copolímero preparado mediante polimerización en emulsión, que se deriva de

A) al menos 40% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, eventualmente monómeros vinilaromáticos y/o eventualmente ésteres de ácidos carboxílicos α,β-insaturados,

B) 0,1 a 10% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β-etilénicamente

insaturados y/o de ácidos sulfónicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos fosfóricos α,β -etilénicamente insaturados y/o de ácidos fosfónicos α,β -etilénicamente insaturados y/o de amidas de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados,

5 C) 0,5 a 15% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo alcoxisililo,

10 D) eventualmente hasta 10% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo emulsionante aniónico y/o no iónico, y

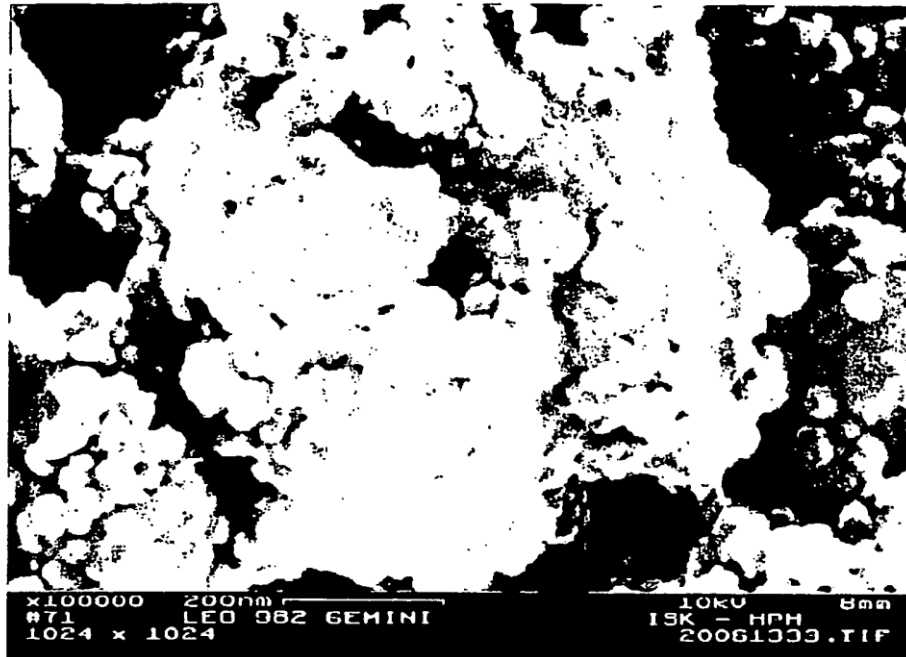
E) eventualmente hasta 20% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de demás monómeros copolimerizables con los monómeros de los grupos A), B), C) y eventualmente D), con la condición de que

15 en lugar de o adicionalmente a la copolimerización del monómero C) después de la polimerización en emulsión se añadan 0,5 a 15% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de un monómero que presenta, junto a al menos un grupo alcoxisililo, al menos un grupo amino, mercapto o epóxido, y

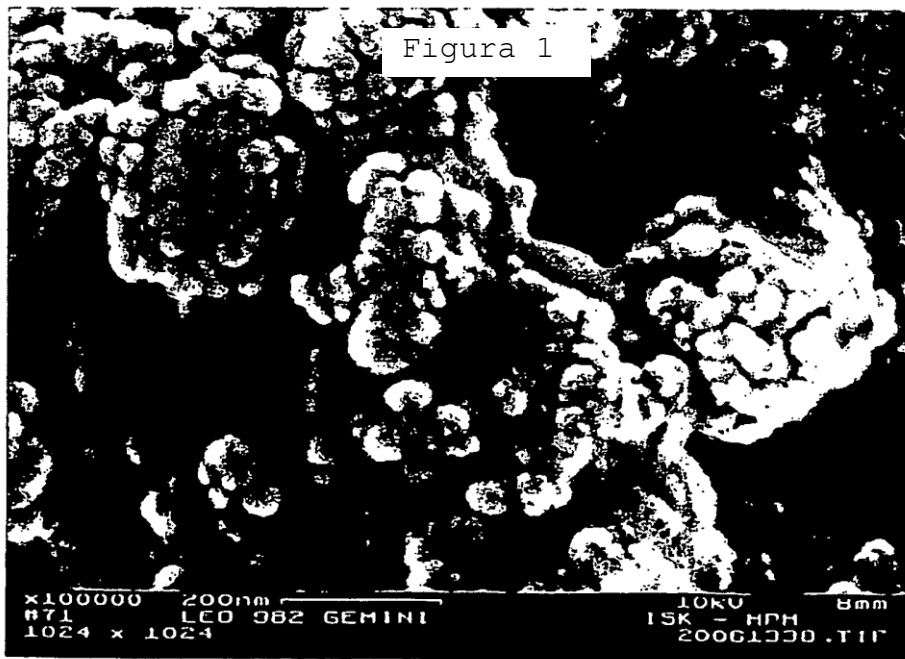
20 b) dióxido de silicio coloidal.

21.- Dispersión acuosa de materiales sintéticos según la reivindicación 20, caracterizada porque se deriva de monómeros A), B), C), D) y eventualmente E).

22.- Dispersión acuosa de materiales sintéticos según una de las reivindicaciones 20 a 21, caracterizada porque como monómeros A) se emplean las siguientes
25 mezclas de monómeros: acetato de vinilo/cloruro de vinilo/eteno, acetato de vinilo/laurato de vinilo/eteno, acetato de vinilo/éster vinílico del ácido versático/acrilato de 2-etilhexilo, acetato de vinilo/laurato de vinilo/eteno/cloruro de vinilo, acetato de vinilo/éster vinílico del ácido versático/eteno/cloruro de vinilo, éster vinílico del ácido versático/eteno/cloruro de vinilo, acetato de vinilo/éster vinílico del ácido versático,
30 acetato de vinilo/éster vinílico del ácido versático/eteno y acetato de vinilo/eteno, siendo particularmente preferida la combinación acetato de vinilo/eteno.



Figur 1



Figur 2

Figura 2



Figura 3