



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 302 890**

51 Int. Cl.:
C08F 210/02 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)
A23B 7/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03025074 .0**
86 Fecha de presentación : **03.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1422252**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2004**

54 Título: **Dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno, procedimientos para su obtención y empleo.**

30 Prioridad: **20.11.2002 DE 102 54 280**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Fechtenkötter, Andreas;**
Zeitz, Katrin;
Ehle, Michael;
Deckers, Andreas y
Kasel, Wolfgang

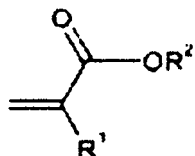
74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno, procedimientos para su obtención y empleo.

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno que contienen un 40 a un 95% en peso de unidades derivadas de etileno, un 0,1 a un 40% en peso de unidades derivadas de al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono con al menos un doble enlace C-C etilénico, así como un 1 a un 40% en peso de unidades derivadas de al menos un éster de la fórmula general I



seleccionándose R¹ a partir de hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono o arilo con 6 a 14 átomos de carbono, y seleccionándose R² a partir de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, con un peso molecular de M_w de hasta 20.000 g/mol.

En agentes para el cuidado del suelo, a modo de ejemplo ceras para pisos, por regla general se plantean requisitos elevados. Además de un precio conveniente, pueden presentar una buena estabilidad al almacenaje, además se deben poder aplicar fácilmente. Los suelos presentarán un bonito brillo, y serán transitables con seguridad el mayor tiempo posible. Por regla general se intenta ajustar estas propiedades mediante el polímero de etileno emulsionable empleado, que se emplea como componente en agentes para el cuidado del suelo.

En el caso de polímeros de etileno emulsionables conocidos se trata de polímeros de etileno que contienen oxígeno, en los que se puede introducir oxígeno de diversas maneras. Un procedimiento de dos etapas conocidos consiste en la obtención de ceras de polietileno exentas de oxígeno, mediante polimerización de etileno a través de radicales o de Ziegler-Natta, seguida de la oxidación de las ceras de polietileno obtenidas a través de aire o peróxidos, u oxígeno puro o mezclas de los mismos, se pueden obtener las denominadas ceras de oxidación. No obstante, este procedimiento citado en último lugar presenta inconvenientes técnicos.

Mediante la oxidación de un polietileno se reduce el peso molecular de cadenas de polietileno que sirven como base, lo que es desfavorable para la dureza del producto, además, la obtención de ceras de oxidación es siempre un proceso de dos etapas, lo que conduce a una demanda de inversión adicional (véase, a modo de ejemplo: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, palabras claves: ceras, tomo A 28, páginas 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996).

Por la US 4,644,044 son conocidos terpolímeros constituidos por un 50 a un 99,2% en peso de etileno, un 0,3 a un 10% en peso de anhídrido de ácido maleico, y un 0,5 a un 40% en peso de (met)acrilato de alquilo. Tienen un índice de fusión de 0,1 a 500 dg/min, y se obtienen mediante terpolimerización, debiendo estar presente en la instalación de reacción al menos un compactador previo y un compresor secundario. Los terpolímeros dados a conocer tienen propiedades tipo caucho, y la conversión en el ejemplo 1 dado a conocer es desfavorablemente reducida con un 10%.

Por la EP-A 0 437 786 son conocidos copolímeros de injerto tipo caucho que contienen grupos de anhídrido de ácido, que son terpolímeros de olefinas con 2 a 8 átomos de carbono, ácidos alquenocarboxílicos o sus ésteres, y anhídrido de ácido maleico. Los citados cauchos se pueden emplear para la mejora a la tenacidad del impacto de poliamidas parcialmente cristalinas y policarbonatos termoplásticos. Estos son solubles al menos en un 90% en disolventes calientes, como por ejemplo tolueno, pero no se pueden emulsionar suficientemente.

La EP 1 127 901 describe un procedimiento para la obtención de ceras emulsionables y emulsiones acuosas como agentes de tratamiento, constituidos por etileno, un ácido alquenocarboxílico y un éster. Los polímeros se obtienen mediante polimerización a través de radicales a 240 - 230°C hasta 1000 - 3500 bar, y en presencia de reguladores de cadenas habituales. El contenido en éster asciende como máximo a un 1,2% en peso. Un contenido en éster más elevado se considera desfavorable (véase página 4, línea 49).

Existía la tarea de

- poner a disposición nuevas dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno,
- poner a disposición un procedimiento para la obtención de las nuevas dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno, y en especial
- poner a disposición nuevos agentes para el cuidado del suelo, que presentan propiedades mejoradas frente al estado de la técnica.

ES 2 302 890 T3

Correspondientemente se encontraron las dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno definidas al inicio.

Las dispersiones según la invención contienen terpolímeros ceráceos de etileno y al menos dos comonómeros, presentando las ceras habitualmente una viscosidad en fusión en el intervalo de 400 a 25.000 mm²/s, preferentemente de 2000 a 10.000 mm²/s, o también 2250 a 4000 mm²/s, medido a 120°C según DIN 51562. Su índice de ácido asciende a 1 hasta 170, preferentemente 25 a 150 mg KOH/g de cera, determinado según DIN 53402. Los puntos de fusión se sitúan en el intervalo de 55 a 110°C, preferentemente en el intervalo de 60 a 102°C, determinados mediante DSC según DIN 51007. La densidad de terpolímeros asciende habitualmente a 0,89 hasta 0,99 g/cm³, preferentemente 0,92 a 0,96 g/cm³, determinada según DIN 53479.

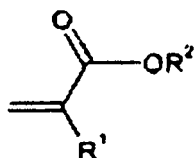
También si las dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno según la invención contienen unidades que son derivadas de más de tres monómeros diferentes, a modo de ejemplo de etileno, un éster de la fórmula general I, así como anhídridos de dos diferentes ácidos dicarboxílicos con 4 a 10 átomos de carbono, éstas no se denominan dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno según la invención en el ámbito de la presente invención.

Según la invención, las ceras de terpolímeros de etileno según la invención se componen de las siguientes unidades:

un 40 a un 95% en peso, preferentemente al menos un 55% en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 70% en peso de unidades derivadas de etileno,

un 0,1 a un 40% en peso, preferentemente un 1 a un 30% en peso, y de modo especialmente preferente un 5 a un 25% en peso de unidades derivadas de al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono, con al menos un doble enlace C-C etilénico,

así como un 1 a un 40% en peso, preferentemente un 1 a un 30% en peso, y de modo especialmente preferente un 5 a un 25% en peso de unidades derivadas de al menos un éster de la fórmula general I



seleccionándose R¹ a partir de

- hidrógeno,
- alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo; de modo especialmente preferente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo;
- cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; son preferentes ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;
- arilo con 6 a 14 átomos de carbono, como fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de modo especialmente preferente fenilo.

y seleccionándose R² a partir de

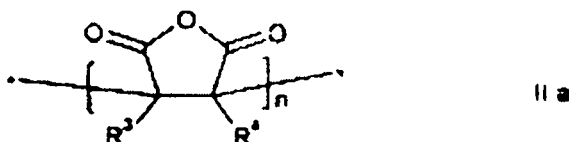
- alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo; preferentemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, en especial metilo o etilo;
- cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; son preferentes ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

ES 2 302 890 T3

En una forma de ejecución de la presente invención se selecciona R^1 en la fórmula 1 a partir de hidrógeno y metilo. En otra forma de ejecución de la presente invención, R^2 es igual a metilo.

Las correspondientes unidades se introducen mediante incorporación por polimerización de los correspondientes monómeros. Las unidades terminales pueden portar dobles enlaces C-C; las unidades que no son terminales tienen dobles enlaces C-C.

Como unidades derivadas de anhídridos de al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono con al menos un doble enlace C-C entran en consideración en especial aquellos anhídridos en los que, en el correspondiente monómero, al menos un doble enlace se encuentra en conjugación con al menos un doble enlace C-C. De este modo entran en consideración, por ejemplo, unidades de la fórmula general II a



en las que los restos R^3 y R^4 son seleccionados como sigue: hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, alqueno con 2 a 6 átomos de carbono, como vinilo, isobutenilo o 1-alilo, fenilo, presentando R^3 y R^4 conjuntamente un máximo de 6 átomos de carbono.

Además entran en consideración unidades de anhídrido, a modo de ejemplo de la fórmula general II b



en las que R^3 y R^4 se definen como anteriormente.

A modo de ejemplo, se trata de unidades anhídrido de sólo un ácido carboxílico con 4 a 10 átomos de carbono. A modo de ejemplo, en el caso de las unidades anhídrido de un ácido carboxílico con 4 a 10 átomos de carbono se trata de unidades de anhídrido de ácido maleico, es decir, en la fórmula II a es válido $R^3 = R^4 =$ hidrógeno. En otro ejemplo, en el caso de las unidades anhídrido de un ácido carboxílico con 4 a 10 átomos de carbono se trata de unidades de anhídrido de ácido itacónico, es decir, en la fórmula II b es válido $R^3 = R^4 =$ hidrógeno.

Las unidades de etileno, el anhídrido o los anhídridos, así como el éster o los ésteres de la fórmula general I se distribuyen habitualmente de manera estadística en las moléculas de ceras de terpolímeros de etileno.

Las ceras de terpolímeros de etileno presentan un peso molecular de M_w de hasta 20.000 g/mol.

Las ceras de terpolímeros de etileno se pueden amasar convenientemente a temperaturas por encima de 70°C.

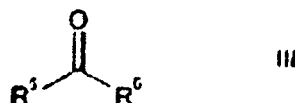
Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de ceras de terpolímeros de etileno.

La obtención de ceras de terpolímeros de etileno según la invención se puede efectuar en un autoclave de alta presión agitado, o en reactores tubulares de alta presión. La obtención en autoclaves de alta presión agitados es preferente. Los autoclaves de alta presión agitados aplicados para el procedimiento según la invención son conocidos en sí, se encuentra una descripción en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, palabras claves: ceras, tomo A 28, páginas 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996. En las mismas, la proporción longitud/diámetro se mueve predominantemente en intervalos de 5 : 1 a 30 : 1, preferentemente 10 : 1 a 20 : 1. Los reactores tubulares de alta presión aplicables del mismo modo se encuentran igualmente en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, palabras claves: ceras, tomo A 28, páginas 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996.

Las condiciones de presión apropiadas para la polimerización son 500 a 4000 bar, preferentemente 1500 a 2500 bar. Las temperaturas de reacción se sitúan en el intervalo de 170 a 300°C, preferentemente en el intervalo de 200 a 280°C.

ES 2 302 890 T3

El procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de un regulador. Como regulador se emplea, a modo de ejemplo, hidrógeno o un aldehído alifático, o una acetona alifática de la fórmula general III



o mezclas de los mismos.

En este caso, los restos R^5 y R^6 son iguales o diferentes, y son seleccionados a partir de

- hidrógeno;
- alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, de modo especialmente preferente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo;
- cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; son preferentes ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

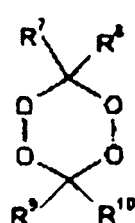
En una forma de ejecución especial, los restos R^5 y R^6 están unidos entre sí mediante enlace covalente bajo formación de un anillo de 4 a 13 eslabones. De este modo, R^5 y R^6 pueden ser conjuntamente, a modo de ejemplo: $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_7-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, o $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

Los reguladores convenientemente apropiados son compuestos aromáticos de alquilo, a modo de ejemplo tolueno, etilbenceno, o uno o varios isómeros de xileno. Es preferente llevar a cabo la polimerización en presencia de tolueno. Preferentemente se trabaja con compuestos aromáticos de alquilo, a modo de ejemplo tolueno como regulador, y se prescinde del empleo de aldehídos y cetonas de la fórmula general III.

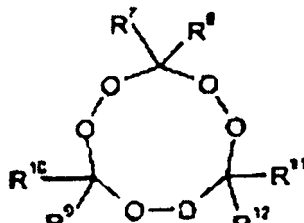
Como iniciadores para la polimerización a través de radicales se pueden emplear los iniciadores de radicales habituales, como por ejemplo peróxidos orgánicos, oxígeno o azocompuestos. También son apropiadas mezclas de varios iniciadores de radicales.

Los peróxidos apropiados, seleccionados a partir de sustancias adquiribles comercialmente, son

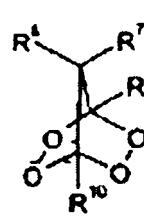
- peróxido de didecanoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxido de dibenzoilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peroxidietilisobutirato de terc-butilo, 1,4-di(terc-butilperoxycarbonil)-ciclohexano como mezcla de isómeros, perisononanoato de terc-butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)-ciclohexano, peróxido de metilisobutilcetona, terc-butilperoxiisopropilcarbonato, 2,2-di-terc-butilperoxibutano o terc-butilperoxiacetato;
- terc-butilperoxibenzoato, peróxido de di-terc-amilo, peróxido de dicumilo, los di(terc-butilperoxiisopropil)benzenos isómeros, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperoxihexano, peróxido de terc-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hex-3-ino, peróxido de di-terc-butilo, monohidroperóxido de 1,3-diisopropilbenceno, hidropéroxido de cumol o hidropéroxido de terc-butilo; o
- peróxidos de cetona dímeros o trímeros de la fórmula general IVa a IVc.



IV a



IV b



IV c

ES 2 302 890 T3

En este caso, los restos R⁷ a R¹² son iguales o diferentes, y son seleccionados a partir de

- alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo; preferentemente alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, de modo especialmente preferente alquilo lineal con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, es muy especialmente preferente etilo;
- arilo con 6 a 14 átomos de carbono, como fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de modo especialmente preferente fenilo.

Los peróxidos de las fórmulas generales IVa a IVc, así como procedimientos para su obtención, son conocidos por la EP-A 0 813 550.

Como peróxidos son especialmente apropiados peróxido de di-terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxisononanoato de terc-butilo o peróxido de dibenzoilo, o mezclas de los mismos. Como azocompuesto cítese a modo de ejemplo azobisisobutironitrilo ("AIBN"). Los iniciadores de radicales se dosifican en cantidades habituales para polimerizaciones. Como disolvente son apropiados, a modo de ejemplo, isododecano y tolueno.

Como monómero se emplea etileno, al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono con al menos un doble enlace C-C etilénico, y al menos un éster de la fórmula general I.

El anhídrido, o bien los anhídridos de ácidos carboxílicos con 4 a 10 átomos de carbono son preferentemente sólidos a temperatura ambiente. En otro aspecto, el anhídrido, o bien los anhídridos de ácidos carboxílicos con 4 a 10 átomos de carbono son sólidos bajo condiciones normales, es decir, temperatura ambiente y una presión de 1 bar.

En otro aspecto de la presente invención, el éster de la fórmula general I es líquido a temperatura ambiente.

La proporción cuantitativa de monómeros en la dosificación no corresponde habitualmente a la proporción de unidades en las ceras de terpolímeros de etileno según la invención con exactitud, ya que los anhídridos de ácidos dicarboxílicos con 4 a 10 átomos de carbono con al menos un doble enlace C-C etilénico y los ésteres de la fórmula general I se pueden incorporar en las ceras de terpolímeros de etileno según la invención más fácilmente que etileno.

El procedimiento se lleva a cabo en presencia de disolventes, siendo válidos como disolventes para el procedimiento según la invención aceites minerales y otros disolventes que están presentes en el procedimiento según la invención en fracciones reducidas, y que se emplearon, a modo de ejemplo, para el flematizado del iniciador o los iniciadores de radicales, en el sentido de la presente invención. El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente en presencia de compuestos aromáticos de alquilo como disolventes, a modo de ejemplo tolueno, etilbenceno o xileno.

Los monómeros se dosifican habitualmente en conjunto o por separado. En una forma de ejecución de la presente invención se mezcla en primer lugar al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono con al menos un doble enlace C-C etilénico y al menos un éster de la fórmula general I. Esta forma de ejecución es preferente en especial si al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono, con al menos un doble enlace C-C etilénico, es sólido a temperatura ambiente, y al menos un éster de la fórmula general I es líquido en condiciones normales. La mezcla obtenida de este modo se puede mezclar con compuestos aromáticos de alquilo, y dosificar entonces junto con la corriente de etileno, o partes de la corriente de etileno, directamente en la zona de alta presión.

Los monómeros se pueden comprimir en un compresor a la presión de polimerización. En otra forma de ejecución del procedimiento, los monómeros se llevan en primer lugar a una presión elevada, a modo de ejemplo de 150 a 400 bar, preferentemente 200 a 300 bar, y en especial 250 bar con ayuda de una bomba, y después se llevan a la verdadera presión de polimerización con un compresor.

Las ceras de terpolímeros de etileno se pueden dispersar extraordinariamente; en especial se pueden emulsionar de modo especialmente conveniente en estado fundido. Por lo tanto, un objeto de la presente invención son dispersiones, en especial dispersiones acuosas, que contienen las ceras de terpolímeros de etileno.

Las dispersiones según la invención contienen preferentemente un 1 a un 40% en peso de una o varias ceras de terpolímeros de etileno, un 60 a un 98% en peso de agua, una o varias sustancias de acción básica, a modo de ejemplo hidróxidos y/o carbonatos de metales alcalinos, amoníaco, aminas orgánicas, como por ejemplo trietilamina, dietilamina, etilamina, trimetilamina, dimetilamina, metilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, N-butildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, y en caso dado otros componentes, a modo de ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, u otros agentes dispersantes.

Las dispersiones según la invención presentan habitualmente un valor de pH básico, preferentemente valores de pH de 7,5 a 14, de modo especialmente preferente de 8 o más, y de modo muy especialmente preferente de 9 o más.

ES 2 302 890 T3

Otro objeto de la presente invención es el empleo de las dispersiones según la invención como agentes para el cuidado del suelo, o como componente en agentes para el cuidado del suelo.

La capacidad de las dispersiones según la invención para la formación de películas incoloras, claras, brillantes, se puede utilizar en agentes para el cuidado del suelo. A través de la misma se puede mejorar además la resistencia al deslizamiento, y la transitabilidad de suelos.

Un agente para el cuidado de suelos típicos según la invención está constituido por

- 10 a 20 partes en peso de dispersiones según la invención, que ocasionan la elasticidad, comportamiento repelente de suciedad y brillo del suelo a tratar,
- 0,5 a 5, preferentemente 2 a 3 partes en peso de dietilenglicol,
- 0,1 a 10, preferentemente 1 a 2 partes en peso de etilenglicol,
- 0,1 a 10, preferentemente 1 a 2 partes en peso de un plastificante permanente, empleándose como plastificantes, a modo de ejemplo, trialquilésteres de ácido fosfórico, es especialmente preferente fosfato de tri-(n-butoxietilo),
- 0,1 a 5 partes en peso, preferentemente 0,5 a 1,5 partes en peso de un agente de nivelado humectante, empleándose como agente de nivelado humectante, a modo de ejemplo, agentes tensioactivos fluorados, a modo de ejemplo FC-129 de la firma 3M,
- 20 a 30 partes en peso de una dispersión de poliestireno/acrilato como material soporte. Un ejemplo preferente es Poligen® MF 750.

La obtención del agente para el cuidado del suelo según la invención se efectúa mediante mezclado de los componentes, a modo de ejemplo, en un cubo, siendo suficiente generalmente una agitación de 5 minutos.

Otro objeto de la presente invención es el empleo de ceras de terpolímero de etileno como componente para revestimientos, a modo de ejemplo para el revestimiento de papel, láminas o metales para la protección contra la corrosión. Otro objeto de la presente invención es el empleo de ceras de terpolímeros de etileno según la invención en pinturas, como por ejemplo tintas de imprenta y esmaltes.

También es posible el empleo de ceras de terpolímeros de etileno como componente de sustancias engrasantes, así como a modo de agente de precipitación en el tratamiento de agua residuales.

La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

Ejemplos de trabajo

1. Obtención de ceras de terpolímeros de etileno

En primer lugar se obtuvo una mezcla respectivamente a partir de un 50% en peso de anhídrido de ácido maleico y acrilato de metilo (comonómeros). Esta mezcla era líquida bajo condiciones normales. A continuación se diluyó la misma con tolueno, de modo que esta contenía en total un 50% en peso de comonómeros. Etileno y la mezcla diluida con tolueno a partir de los comonómeros se copolimerizaron en un autoclave de alta presión, como se describe en la literatura (M. Buback *et al.*, Chem. Ing. Tech. 1994, 66, 510). A tal efecto se alimentaron otras cantidades de tolueno, etileno, y la mezcla diluida con tolueno constituida por los comonómeros, a la que se añadió una disolución de iniciador, constituida por peroxipivalato de terc-butilo, ($0,1$ a $0,15 \text{ mol-l}^{-1}$), disuelta en tolueno, bajo la presión de reacción de 1700 bar. En la tabla 1 se reúnen las condiciones de polimerización, y en la tabla 2 los datos analíticos de las ceras de terpolímeros de etileno obtenidas según la invención.

El contenido en etileno, anhídrido de ácido maleico y acrilato de metilo en las ceras de terpolímeros de etileno se determinó mediante espectroscopia NMR, o bien mediante titración (índice de ácido). El índice de ácido de los polímeros se determinó mediante titrimetría según DIN 53402. El consumo en KOH se corresponde al contenido en anhídrido de ácido maleico en el polímero.

TABLA 1

Nº	T[°C]	Alimentación						Conversión [% en peso en cada caso]		
		Etileno [g/h]	Comonómeros +Ti[ml/h]	Ti [g/h]	MSA [g/h]	MA [g/h]	TBPP en Ti [ml/h]	Etileno	MSA	MA
1	220	12000	4850	2100	1184	1184	1350	18	65	66
2	218	12000	2400	1040	586	586	1300	17	59	65
3	218	12000	1600	692	692	391	391	19	61	75
Abreviaturas empleadas: Ti = tolueno; MSA: anhídrido de ácido maleico, MA: acrilato de metilo, TBPP: peroxipivalato de terc-butilo. La concentración de disoluciones de iniciador era como sigue: ejemplo Nº 1: 0,15 molar; ejemplo nº 2: 0,12 molar, ejemplo nº 3: 0,10 molar. Todos los datos volumétricos se refieren a condiciones normales.										

Los datos analíticos de las ceras de terpolímeros de etileno se encuentran en la tabla 2.

TABLA 2

Datos analíticos de las ceras de terpolímeros de etileno según la invención

Nº	Composición NMR/titrimetría			Índice de ácido [mg KOH g ⁻¹]	p (23°C) [g cm ³]	v (120°C) [mm ² s ⁻¹]	P.f. [°C]
	Etileno	MSA	MA				
1.1	58,1	20,8	21,1	145	n.d.	3480	60-70
1.2	74,1	12,3	13,6	91	n.d.	2340	60-70
1.3	81,1	8,5	10,4	72	0,9668	3640	66,4

La viscosidad en fusión se determinó con ayuda de DSC según DIN 51562, los puntos de fusión se determinaron con ayuda de DSC según DIN 51007. Las composiciones se indican respectivamente en % en peso.

n.d.: no determinado.

2. Obtención de una dispersión según la invención

En un recipiente de agitación de 2 litros con agitador de ancla y refrigerante de reflujo se dispusieron y se calentaron previamente a 90°C 933 g de agua. En el intervalo de 30 minutos se añaden 400 g de cera de terpolímero de etileno según la invención del ejemplo 1.1 en porciones, y la mezcla se calentó hasta reflujo. A continuación se añadieron 22,72 g de KOH acuoso al 50% en peso bajo agitación intensiva. Finalmente se añadieron aún 267 g de agua, y la dispersión producida se enfrió a temperatura ambiente. El valor de pH de la dispersión obtenida ascendía a 11; el contenido en producto sólido ascendía a un 24,3% en peso, y el tamaño medio de partícula ascendía a 180 - 190 nm, determinado según ISO 13321 con un aparato Autosizer IIC (firma Malvern) con los siguientes parámetros:

ES 2 302 890 T3

Temperatura de medida: 23,0°C
Tiempo de medida: 200 segundos (10 ciclos de 20 s)
5 Angulo de dispersión: 90°
Longitud de onda de láser: 633 nm (HeNe)

10

15

20

25

30

35

40

45

50

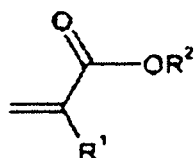
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno que contienen un 40 a un 95% en peso de unidades derivadas de etileno, un 0,1 a un 40% en peso de unidades derivadas de al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono con al menos un doble enlace C-C etilénico, así como un 1 a un 40% en peso de unidades derivadas de al menos un éster de la fórmula general I



I

seleccionándose R¹ a partir de hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono o arilo con 6 a 14 átomos de carbono, y seleccionándose R² a partir de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, con un peso molecular de M_w de hasta 20.000 g/mol.

2. Dispersiones acuosas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque R¹ en la fórmula I se selecciona a partir de hidrógeno y metilo.

3. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas** porque R² en la fórmula I es metilo.

4. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque se selecciona anhídrido de ácido maleico como anhídrido de ácido dicarboxílico.

5. Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas que contienen ceras de terpolímeros de etileno según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque se polimeriza etileno, al menos un éster de la fórmula general I, y al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono con al menos un doble enlace C-C etilénico entre sí a presiones de 500 a 4000 bar y temperaturas de 170 a 300°C, y después se emulsiona en agua en estado fundido.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque se polimeriza en presencia de compuestos aromáticos de alquilo.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado** porque el anhídrido de ácido dicarboxílico, o los anhídridos de ácidos dicarboxílicos son sólidos a temperatura ambiente.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado** porque se mezcla al menos un éster de la fórmula general I con al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono antes de la polimerización, y se dosifican conjuntamente en el reactor de polimerización.

9. Empleo de dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 4 como componente en agentes para el cuidado del suelo.

10. Agentes para el cuidado del suelo que contienen dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 4.