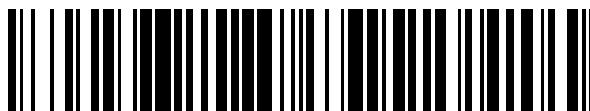


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 360**

51 Int. Cl.:
C08F 265/06 (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08774394 .4**
96 Fecha de presentación: **27.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2164880**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2010**

54 Título: **Polímeros en emulsión que contienen activadores, procedimiento para su preparación así como su uso en sistemas bicomponentes o multicomponentes**

30 Prioridad:
12.07.2007 DE 102007032836

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.10.2012

73 Titular/es:
**EVONIK RÖHM GMBH
KIRSCHENALLEE
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:
**SCHMITT, Gerold;
KLESSE, Wolfgang y
KNEBEL, Joachim**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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

ES 2 388 360 T3

DESCRIPCIÓN

Polímeros en emulsión que contienen activadores, procedimiento para su preparación así como su uso en sistemas bicomponentes o multicomponentes.

1. Sector de la invención

La invención describe un polímero en emulsión con activadores fijados al polímero, así como un procedimiento para su preparación. La invención se refiere también a un sistema bicomponente o multicomponente que cura mediante un sistema iniciador redox con un tiempo en estado preparado controlable que presenta el polímero en emulsión con activador fijado al polímero, así como un monómero etilénicamente insaturado o una mezcla de monómeros a base de monómeros etilénicamente insaturados, en donde tanto el polímero en emulsión como el monómero o la mezcla de monómeros pueden contener uno de los componentes de un sistema iniciador redox. Finalmente, la invención se refiere también al uso de los sistemas bicomponentes o multicomponentes.

2. Estado conocido de la técnica

Desde hace tiempo se conocen sistemas bicomponentes que curan por iniciación redox a base de monómeros polimerizables en los radicales. Por norma general, se procede de manera que a un monómero o mezcla de monómeros líquido, que puede contener un componente redox, se le agregan antes de la aplicación los componentes del sistema redox que faltan o bien todos los componentes del sistema redox.

Además, se describen sistemas que contienen adicionalmente un polímero disuelto en el monómero o mezcla de monómeros. Ante todo en aplicaciones dentales se conocen sistemas en los que monómero líquido, un polímero en perlas y un sistema iniciador redox se mezclan antes de la aplicación para formar una masa muy viscosa.

A modo de ejemplo para una pluralidad de publicaciones referentes al tema se pueden mencionar los documentos DE 43 15 788, DE 15 44 924 y DE 27 10 548. A todos estos sistemas es inherente la desventaja de que después de la mezcladura conjunta de los componentes, el tiempo del que se dispone para el tratamiento (tiempo en estado preparado) está limitado, o de que en la aplicación se ha de incorporar energía, por ejemplo en forma de fuerzas de molienda y de rozamiento. Ciertamente, mediante la reducción de la concentración de los componentes redox se puede prolongar de manera condicionada el tiempo en estado preparado, pero al mismo se le han establecido unos límites, dado que con una concentración menguante de los componentes redox se perjudica el curado. Otro inconveniente de las formulaciones del estado conocido de la técnica consiste en que pueden sobrepasarse las concentraciones máximas en el puesto de trabajo (valores MAK) de monómeros fácilmente volátiles tales como, por ejemplo, éster metílico del ácido metacrílico. A este inconveniente técnico de aplicación sólo se le puede contrarrestar de manera limitada mediante el uso de monómeros más difícilmente volátiles, dado que los polímeros empleados a menudo a modo de ejemplo no son expandidos con una velocidad suficiente por parte de monómeros más difícilmente volátiles. Además, la inhibición del oxígeno de la polimerización está más intensamente acusada en el caso de emplear los monómeros más difícilmente volátiles que en el caso de utilizar éster metílico del ácido metacrílico.

El documento DE 100 51 762 proporciona sistemas monómeros-polímeros a base de dispersiones acuosas, los cuales, junto a buenas propiedades mecánicas, ofrecen la ventaja de que no emiten ninguno o sólo muy pocos monómeros y, además de ello, se pueden manipular de manera sencilla y disponen de una elevada estabilidad al almacenamiento. Para ello, se utilizan mezclas de dispersiones acuosas, cuyas partículas han sido expandidas con un monómero etilénicamente insaturado el cual contenía en cada caso a uno de los componentes redox. Estos sistemas acuosos expandidos son estables al almacenamiento de forma prácticamente ilimitada y curan sólo después de la evaporación del agua y de la subsiguiente formación de una película. El inconveniente de estos sistemas es que el curado dura tiempo debido a la evaporación necesaria del agua, en particular en el caso de capas gruesas, y porciones grandes de agua perturban en el caso de una serie de aplicaciones tales como pegamentos reactivos.

El documento WO 99/15592 describe plastisoles reactivos los cuales, después de una gelificación térmica y de un curado, conducen a películas con buenas propiedades mecánicas. Estos plastisoles se componen de un polímero base conocido, preferiblemente, en forma de un polímero en emulsión secado por pulverización, una porción de monómero reactiva, consistente en al menos un monómero de (met)acrilato monofuncional, un plastificante así como, eventualmente, otros monómeros reticulantes, materiales de carga, pigmentos y coadyuvantes. El polímero base puede tener una estructura de núcleo/envuelta y puede contener de 0-20% de comonómeros polares. Los plastisoles son estables al almacenamiento a lo largo de semanas y deben calentarse para la formación de una película hasta temperaturas elevadas (p. ej. 130°C).

El documento DE 103 39 329 A1 describe un sistema bicomponente que cura mediante un sistema iniciador redox con un tiempo en estado preparado controlable, consistente en un polímero en emulsión o varios polímeros en emulsión y un monómero etilénicamente insaturado o una mezcla de monómeros a base de monómeros etilénicamente insaturados, en donde tanto el polímero en emulsión como también el monómero o la mezcla de monómeros puede contener uno de los componentes de un sistema iniciador redox. El control del tiempo en estado preparado se alcanza mediante absorción de al menos uno de los componentes del sistema iniciador redox al polímero. En este caso, el componente iniciador de bajo peso molecular se encapsula físicamente en partículas de polímero, las cuales se preparan mediante polimerización en emulsión. Si el polímero encapsulado entra en contacto, durante la aplicación del sistema bicomponente, con el monómero, el polímero se expande, el componente iniciador antes encapsulado y/o absorbido queda libre y puede desplegar su efecto. A pesar de que esta "encapsulación" de un componente del sistema iniciador en el polímero permite ya un control del tiempo en estado preparado muy favorable y variable, una regulación de este tipo sigue siendo digna de mejora en algunos aspectos. En este caso se trata, por una parte, de la seguridad de aplicación. Mediante transposición puede reducirse, por ejemplo, la concentración del componente encapsulado en el polímero, por ejemplo debido a una migración. Como consecuencia de ello, la reactividad del sistema puede apartarse eventualmente de los valores nominales.

Por otro lado, ya es en sí difícil alcanzar, en el sistema descrito en el documento DE 103 39 329 A1, una carga elevada del polímero con el componente encapsulado. En la práctica, en el caso de cargas elevadas, p.ej. de 5% o superiores, se manifiestan efectos que permiten concretar una inclusión no completa del activador. Sin embargo, puede ser que se requieran sistemas particularmente reactivos, de modo que se desee un grado de carga muy elevado de, en parte, hasta 40% (p/p) o incluso superior (> 40% [p/p]).

Por último, también en el caso de un elevado grado de carga y, precisamente entonces, debe garantizarse la seguridad a largo plazo del grado de carga.

3. Misión

Teniendo en cuenta el estado conocido de la técnica mencionado y discutido al comienzo, era misión de la invención proporcionar sistemas bicomponentes o multicomponentes que curen a la temperatura ambiente, cuyo tiempo en estado preparado pueda ser ajustado dentro de amplios límites y, a pesar de ello, curen de forma rápida y completa en un instante definido, sin aportación de energía ni impulso mecánico externo.

Además, la misión consistía en alcanzar un curado completo, también en capas delgadas sin exclusión del aire.

Otro problema a resolver de acuerdo con la invención consiste en minimizar olores molestos y, durante la aplicación, mantener la concentración de monómero en el aire bajo valores límite válidos para el monómero respectivo.

Otro problema era hacer posible un amplio intervalo de variación de la concentración de activador.

Además, el tiempo en estado preparado debería realizarse independientemente del tiempo de almacenamiento del sistema bicomponente o multicomponente. Así, los tiempos en estado preparado se ajustan a menudo mediante una determinada concentración de inhibidores. Tras almacenamiento prolongado bajo condiciones desfavorables, los inhibidores pueden haberse consumido en parte, de modo que el tiempo en estado preparado es menor que el deseado.

Entre otros, era también misión de la invención indicar un sistema que pueda satisfacer en conjunto el espectro de propiedades antes mencionado y que, a pesar de ello, sea sencillo y seguro de manipular.

Finalmente, la invención debería proporcionar también los polímeros necesarios como productos intermedios para la habilitación del sistema, al igual que un procedimiento para su preparación.

También se debería garantizar la especificación de usos para el sistema de acuerdo con la invención.

4. Solución

Las misiones de acuerdo con la invención o aspectos parciales de las misiones de acuerdo con la invención se resuelven mediante un nuevo polímero en emulsión, que se puede obtener mediante polimerización de una mezcla que presenta

- a) 5 a 99,9% en peso de uno o una pluralidad de monómeros con una solubilidad en agua < 2% en peso a 20°C, elegidos del grupo consiste en monómeros de (met)acrilato monofuncionales, estireno y ésteres vinílicos;
- b) 0 a 70% en peso de uno o de una pluralidad de monómeros copolimerizables con los monómeros a);

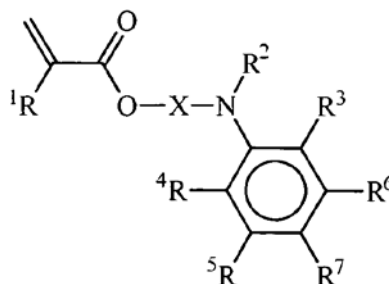
c) 0 a 20% en peso de uno o una pluralidad de compuestos vinílicamente insaturados dos veces o varias veces;

d) 0 a 20% en peso de uno o una pluralidad de monómeros polares con una solubilidad en agua > 2% en peso a 20°C; y

e) 0,1 - 95% en peso de al menos un activador, en donde los componentes a) a e) juntos suponen el 100% en peso de los componentes polimerizables de la mezcla,

en donde el polímero en emulsión se caracteriza porque

e1) el activador es un compuesto de la fórmula I,



(I)

en donde

- R¹ es hidrógeno o metilo;

- X es un grupo alcanodiilo con 1 a 18 átomos de carbono, lineal o ramificado, que puede estar sustituido una o varias veces con grupos hidroxilo y/o con grupos alcoxi C₁-C₄;

- R² significa hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado, el cual puede estar eventualmente sustituido una o varias veces con grupos hidroxilo o con grupos alcoxi C₁-C₄, en donde los grupos hidroxilo en R² pueden estar parcialmente esterificados con ácido (met)acrílico;

- R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷, independientemente uno de otro, significan hidrógeno o un grupo alquilo o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, lineal o ramificado, que pueden estar sustituidos una o varias veces con grupos hidroxilo;

y en donde eventualmente dos de los radicales R³ a R⁷ están unidos entre sí para formar un anillo de cinco a siete miembros y, eventualmente, forman con el radical fenilo un sistema de anillo aromático condensado; y porque

e2) el activador e) está unido covalentemente al polímero en emulsión, y porque los componentes a) a e) se emplean como polímeros de núcleo-envuelta.

Un polímero en emulsión de este tipo permite, en calidad de producto intermedio, la creación de un sistema bicomponente o multicomponente extremadamente ventajoso, que cura mediante un sistema iniciador redox con tiempo en estado preparado controlable.

En relación con este sistema, los problemas en los que se fundamenta la invención se resuelven especialmente mediante un sistema bicomponente o multicomponente que comprende

A) 0,8 - 69,94% en peso de un polímero en emulsión de acuerdo con la invención;

B) 30 - 99,14% en peso de uno o una pluralidad de monómeros etilénicamente insaturados;

C) 0,05 - 10% en peso de peróxidos; eventualmente

D) 0 - 60% en peso de oligómeros o polímeros;

E) 0,01 - 2% en peso de un inhibidor de la polimerización; y, eventualmente,

F) 0 - 800 partes en peso de coadyuvantes y aditivos;

en donde la suma de los componentes A) + B) + C) + D) + E) es de 100% en peso, y la cantidad de F) se refiere a 100 partes en peso de la suma A) + B) + C) + D) + E). Por norma general, los componentes B), D), E) y F) se presentan como mezcla almacenable, mientras que los componentes A) y C) de esta mezcla deben ser aportados por mezcladura antes de la aplicación.

Sistemas bicomponentes o multicomponentes de acuerdo con la invención se pueden emplear de nuevo, con una gran ventaja, en pegamentos, resinas de colada, revestimientos de suelos, masas para tacos reactivos, masas dentales o masas de estanqueidad. Con las composiciones de acuerdo con la invención se puede realizar un amplio intervalo de la concentración del activador (intervalo de variación).

Una ventaja particular estriba en que en el caso de concentraciones de activador elevadas en el componente A, debe añadirse por mezcladura menos de A antes de la aplicación al sistema bicomponente o multicomponente. También es ventajosa la posibilidad de la variación de la reactividad. En el caso de una cantidad de adición constante del componente A, la reactividad puede variarse mediante concentraciones elevadas diversas del activador en A.

5. Descripción detallada de la invención

El polímero en emulsión = componente A

El componente A se puede obtener mediante polimerización de una mezcla que presenta

a) 5 a 99,9% en peso de uno o una pluralidad de monómeros con una solubilidad en agua < 2% en peso a 20°C, elegidos del grupo consiste en monómeros de (met)acrilato monofuncionales, estireno y ésteres vinílicos;

b) 0 a 70% en peso de uno o de una pluralidad de monómeros copolimerizables con los monómeros a);

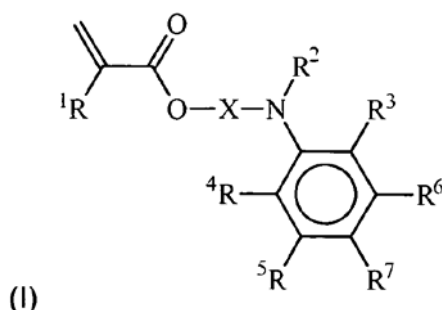
c) 0 a 20% en peso de uno o una pluralidad de compuestos vinílicamente insaturados dos veces o varias veces;

d) 0 a 20% en peso de uno o una pluralidad de monómeros polares con una solubilidad en agua > 2% en peso a 20°C; y

e) 0,1 - 95% en peso de al menos un activador,

en donde los componentes a) a e) juntos suponen el 100% en peso de los componentes polimerizables de la mezcla, después de la cual resulta el polímero en emulsión = componente A, en donde

e1) el activador es un compuesto de la fórmula I,



en donde

- R¹ es hidrógeno o metilo;

- X es un grupo alcanodiilo con 1 a 18 átomos de carbono, lineal o ramificado, que puede estar sustituido una o varias veces con grupos hidroxilo y/o con grupos alcoxi C₁-C₄;

- R² significa hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado, el cual puede estar eventualmente sustituido una o varias veces con grupos hidroxilo y/o con grupos alcoxi C₁-C₄;

- R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷, independientemente uno de otro, significan hidrógeno o un grupo alquilo o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, lineal o ramificado, que pueden estar sustituidos una o varias veces con grupos hidroxilo, en donde los grupos hidroxilo pueden estar parcialmente esterificados con ácido (met)acrílico; y en donde eventualmente dos de los radicales R³ a R⁷ están unidos entre sí para formar un anillo de cinco a siete miembros y, eventualmente, forman con el radical fenilo un sistema de anillo aromático condensado;

en donde

e2) el activador e) está incorporado covalentemente en el polímero en emulsión, y en donde los componentes a) a e) se emplean como polímeros de núcleo-envuelta.

El término (met)acrilato significa aquí, como en todo el contexto de la invención, tanto metacrilato tal como, p. ej., metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc., como también acrilato tal como, p. ej., acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc., así como mezclas de ambos.

El polímero en emulsión = componente A) está constituido preferiblemente, en esencia, a base de monómeros de (met)acrilato así como de estireno y/o derivados de estireno y/o ésteres vinílicos.

Particularmente preferida es la estructura a base de al menos 80% de monómeros de metacrilato y acrilato, muy particularmente preferida es la estructura a base de exclusivamente monómeros de metacrilato y acrilato.

Componente A a)

Ejemplos de monómeros de metacrilato y acrilato monofuncionales con una solubilidad en agua de < 2% en peso a 20°C son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de etilhexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de feniletilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo. Métodos para la determinación de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos son habituales para el experto en la materia.

Por derivados de estireno se entienden, por ejemplo, α -metilestireno, cloroestireno o p-metilestireno. Ejemplos de ésteres vinílicos son acetato de vinilo y derivados de cadena más larga tales como versatato de vinilo.

Preferiblemente, se incorporan monómeros de metacrilato, en particular metacrilato de metilo, con el fin de alcanzar una temperatura de transición vítrea, y metacrilatos con un número de C > 4 en la cadena lateral y acrilatos, con el fin de reducir la temperatura de transición vítrea. Ventajosamente, los monómeros se combinan de modo que resulte una temperatura de transición vítrea superior a 60°C, preferiblemente superior a 80°C y, en particular, superior a 100°C, cuando el polímero en emulsión A deba aislarse mediante secado. Las temperaturas de transición vítrea se miden según la norma EN ISO 11357. Si el polímero en emulsión A debe agregarse al sistema bicomponente o multicomponente en forma de una dispersión acuosa, entonces la temperatura de transición vítrea puede ser inferior. Con el fin de oponer al monómero B una resistencia a la expansión lo suficientemente elevada, es ventajosa, la mayoría de las veces, una temperatura de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente. Preferiblemente, se encuentra por encima de 30°C, de manera particularmente preferida por encima de 40°C, en particular por encima de 60°C.

Con ello no se excluye que en determinados casos sean ventajosas temperaturas de transición vítrea inferiores a la temperatura ambiente. Este puede ser, por ejemplo, el caso cuando el poder de disolución de los monómeros utilizados para el componente B sea bajo, de modo que la expansión se prolonga durante mucho tiempo.

En el caso de la temperatura de transición vítrea conocida de homopolímeros, las temperaturas de transición vítreas de los copolímeros se pueden calcular según la siguiente fórmula de Fox en una primera aproximación:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} + \frac{w_C}{T_{gC}} + \dots$$

En este caso significan: T_g , la temperatura de transición vítrea del copolímero (en K), T_{gA} , T_{gB} , T_{gC} , etc. las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de los monómeros A, B, C, etc. (en K), w_A , w_B , w_C , etc. representan las porciones en masa de los monómeros A, B, C, etc. en el polímero.

Cuando más elevada sea la temperatura de transición vítrea del polímero, tanto mayor será la resistencia a la expansión con respecto a los monómeros añadidos antes de la aplicación y, por consiguiente, el tiempo en estado preparado. Igualmente, una masa molar creciente determina un aumento de la resistencia a la expansión.

En este sentido, polímeros particularmente preferidos se caracterizan porque a) se compone de uno o varios monómeros de metacrilato y/o monómeros de acrilato. De manera particularmente conveniente, a) es metacrilato de metilo.

Componente A b)

Ejemplos para el componente A b) son anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido itacónico, así como ésteres del ácido itacónico y maleico. Su proporción en el polímero en emulsión puede ascender hasta 70% en peso, preferiblemente están contenidos de 0 - 30% en peso, en particular 0 - 10% en peso. De manera muy particularmente preferida, se renuncia al componente A b).

Componente A c)

La incorporación de proporciones superiores de monómeros insaturados dos veces y/o varias veces (reticulantes) limita el grado de expansión alcanzable en la formulación y puede conducir, en un plano a nanoescala, a un polímero no homogéneo. Esto no tiene por qué ser desventajoso en cualquier caso, pero preferiblemente no se aspira a ello. Por ello, el contenido en monómeros varias veces insaturados se limita preferiblemente a 20% en peso, referido al componente A, todavía de manera más preferida, se encuentra por debajo de 10% en peso, de manera particularmente preferida por debajo de 2% en peso, en particular por debajo de 0,5% en peso, o se renuncia por completo a monómeros varias veces insaturados.

A monómeros insaturados varias veces (reticulantes), empleables con éxito en el marco de la invención, pertenecen, entre otros, di(met)acrilato de etilenglicol así como di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol y sus homólogos superiores, di(met)acrilato de 1,3- y 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de trimetilolpropano o (met)acrilatos de trimetilolpropano etoxilado, cianurato de trialilo y/o (met)acrilato de alilo.

Componente A d)

La resistencia a la expansión puede controlarse también mediante la incorporación de monómeros polares tales como metacrilamida o ácido metacrílico en el polímero en emulsión. Esta resistencia aumenta con una cantidad creciente de metacrilamida o bien ácido metacrílico.

Ejemplos de otros monómeros polares son, p. ej. ácido acrílico, acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido itacónico, ácido maleico o N-metacrililoiloxietiletenurea y N-metacriloilamidoetiletenurea. También son imaginables N-metilolacrilamida o –metacrilamida y sus éteres, siempre que su proporción se limite de manera que, a pesar de la reticulación de las partículas en dispersión, sea suficientemente posible su expansión y no se perjudique el desencadenamiento de la polimerización.

La proporción de N-metilolacrilamida o –metacrilamida no debería, en la medida de lo posible, rebasar 10% en peso, referido al componente A. Se prefiere un contenido inferior a 5% en peso, de manera particularmente preferida inferior a 2% en peso, en particular 0% en peso.

Otros monómeros polares son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, homólogos del metacrilato de alcoxi-polietilenglicol, del metacrilato de alcoxipolipropilenglicol, del metacrililoiloxipolietilen- y polipropilenglicol así como de viniloxipolietilen- y polipropilenglicol. Todos los monómeros mencionados pueden presentarse también en forma mixta de unidades repetitivas de etileno y propilenglicol. El grado de polimerización puede ascender a 2 hasta 150, preferiblemente a 2 hasta 25. Alcoxi representa, en primer término, radicales metilo, etilo y butilo. También son posibles cadenas de alquilo más largas tales como, p. ej., C18, pero no se prefieren. Se prefiere particularmente un radical metilo.

La proporción de los monómeros polares depende en primer término del tiempo en estado preparado de la formulación al que se aspira, pero también está ligada a la temperatura de transición vítrea del polímero. Cuanto menor sea la temperatura de transición vítrea, tanto mayor será la proporción requerida de monómeros polares con el fin de alcanzar una determinada resistencia a la expansión. Además, la proporción de monómeros polares ha de adaptarse al poder de disolución de los monómeros B empleados en la formulación.

Por norma general, la proporción de monómeros polares se encuentra en el intervalo de 0% en peso y 20% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 10% en peso, de manera particularmente preferida de 2% en peso a 5% en peso, en particular de 3% en peso a 5% en peso, referido al componente A. Si se desean tiempos en estado preparado más cortos, por ejemplo algunos minutos, o el poder de disolución de los monómeros en el componente B es pequeño, entonces puede ser ventajoso limitar el contenido a menos de 2% en peso o renunciar por completo a monómeros polares.

Metacrilamida y acrilamida, así como ácido metacrílico y ácido acrílico son particularmente eficaces y, por lo tanto, se prefieren cuando se aspira a tiempos en estado preparado prolongados. Particularmente preferida es una combinación a base de metacrilamida o acrilamida con ácido metacrílico o ácido acrílico en las relaciones en peso de 3 a 1 hasta 1 a 3.

Componente A e)

El componente A e), a emplear con éxito en el marco de la invención, corresponde a la fórmula I arriba descrita.

Para la divulgación de la invención se entiende por un grupo alcanodiilo con 1 a 18 átomos de carbono, lineal o ramificado, un radical hidrocarbonado con 1 a 18 átomos de carbono no ramificado o ramificado tal como p. ej., el radical metanodiilo (= grupo metileno), etanodiilo, propanodiilo, 1-metiletanodiilo, 2-metilpropanodiilo, 1,1-dimetiletanodiilo, pentanodiilo, 2-metilbutanodiilo, 1,1-dimetilpropanodiilo, hexanodiilo, heptanodiilo, octanodiilo, 1,1,3,3-tetrametilbutanodiilo, nonanodiilo, isononanodiilo, decanodiilo, undecanodiilo, dodecanodiilo o hexadecanodiilo.

Por la expresión radical alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, lineal o ramificado, se entiende para la invención radicales tales como, p. ej., el radical metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, el radical pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo o el radical 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

Por la expresión radical alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado, se entienden para la invención radicales con 1 a 8 átomos de carbono tal como se han descrito precedentemente, así como, p. ej., el radical nonilo, isononilo, decilo, undecilo o el radical dodecilo.

Por la expresión grupos alcoxi C₁-C₄ se entienden para la invención grupos alcoxi, en los que el radical hidrocarbonado es un radical hidrocarbonado con 1 a 4 átomos de carbono, ramificado o no ramificado, tal como, p.

ej., el radical metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimeteletilo.

Por la expresión grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, lineal o ramificado, se entienden para la invención grupos alcoxi, en los que el radical hidrocarbonado es un radical hidrocarbonado con 1 a 8 átomos de carbono, ramificado o no ramificado, tal como, p. ej., el radical metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimeteletilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo o el radical 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

Tal como lo muestra la fórmula (I), en el caso del posible componente de activador A e) se trata, por lo general, de derivados de amina (met)acrilolil-funcionalizados. En este caso, se parte, generalmente en el caso de los componentes de activador o de acelerador, de aminas modificadas tales como 2-N-(etilanolilino)etanol o 2-N-(etilanolilino)propanol, y estas aminas se hacen reaccionar para formar componentes de acelerador/activador polimerizables, preferiblemente mediante introducción de grupos (met)acrilato. De manera correspondiente, como punto de partida para obtener el componente acelerador, también pueden emplearse, por ejemplo, derivados de m-toluidina así como de xilidina u otros derivados.

A componentes de activador/acelerador A e) empleables de manera preferida pertenecen, entre otros, las siguientes clases de compuestos: N-((met)acrilolil(poli)oxialquil)-N-alquil-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta)alquilanilina, N-((met)acrilolil(poli)oxialquil)-N-(arilalquil)-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta)alquilanilina, N-((met)acrilolil(poli)oxialquil)-N-alquil-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta)alquilnaftilamina. Se prefieren N-((met)acriloliloxietil)-N-metilnailina, N-((met)acriloliloxipropil)-N-metilnailina, N-((met)acriloliloxipropil)-N-metil-(o,m,p)-toluidina, N-((met)acriloliloxietil)-N-metil-(o,m,p)-toluidina, N-((met)acrilolilpolioxietil)-N-metil-(o,m,p)-toluidina. Estas sustancias se emplean individualmente o en mezcla de dos o más.

Polímeros en emulsión particularmente convenientes para los fines de la invención son sustancias metacrilolil-funcionalizadas, es decir, compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 es metilo.

En otra forma de realización preferida, los polímeros se caracterizan porque en la fórmula (I) X es un grupo etanodiilo, es decir, un grupo etileno- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$.

En otra forma de realización particularmente preferida, el polímero en emulsión se caracteriza porque X en la fórmula (I) es un grupo propanodiilo sustituido con hidroxilo, a saber un grupo 2-hidroxipropileno $\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-}$.

Otros activadores preferidos resultan debido a que el radical R^2 en la fórmula (I) se elige del grupo consistente en metilo, etilo y 2-hidroxietilo.

Preferiblemente, e1) contiene sólo un grupo (met)acrilolil. Es posible, aún cuando no preferida, una insaturación múltiple por esterificación parcial de los grupos hidroxilo en R^2 con ácido (met)acrílico, la cual no puede ser evitada siempre por completo durante la síntesis. Un contenido en estructuras de acción reticulante de este tipo no es crítico, siempre que no afecte a la aptitud de uso de los polímeros en emulsión A) en sistemas bicomponentes o multicomponentes, por ejemplo mediante una capacidad de expansión ya no suficiente del polímero en emulsión en el componente B) en virtud de un grado de reticulación demasiado elevado. Típicamente, una proporción de monómero de activador varias veces insaturado por debajo de 5% en peso referido a la composición del polímero, no es necesariamente prohibitiva, se prefieren proporciones inferiores a 3, en particular inferiores a 1% en peso. No obstante, no están excluidos contenidos superiores. El experto en la materia puede determinar fácilmente si el monómero es adecuado examinando, por ejemplo, si un polímero en emulsión A) preparado con el mismo desencadena en el sistema bicomponente o multicomponente la polimerización en un intervalo de tiempo deseado y si la polimerización discurre de forma rápida y completa y el polímero posee las propiedades deseadas.

Se prefieren asimismo polímeros en calidad de activadores en los que uno de los radicales R^3 a R^7 es metilo, mientras que los restantes cuatro radicales son hidrógeno.

Además, son convenientes polímeros que se caracterizan porque en la fórmula (I) dos de los radicales R^3 a R^7 son metilo, mientras que los tres radicales restantes son hidrógeno.

La proporción del activador A e) polimerizable en el componente A puede oscilar entre 0,1% en peso y 95% en peso. De preferencia, dicha proporción se elige lo más elevada posible, por ejemplo entre 5% en peso y 60% en peso, de manera particularmente preferida 10% en peso - 60% en peso, en particular 20% en peso - 50% en peso. El límite superior viene determinado por el comportamiento del activador elegido en la polimerización en emulsión. El experto en la materia tendrá cuidado de que mediante una proporción demasiado elevada no se formen cantidades no aceptables de coagulado, ni queden contenidos de monómeros residuales demasiado elevados. Puede ser también que la actividad específica del activador disminuya con la cantidad de incorporación creciente. Dado que el activador polimerizable representa un componente monómero más bien caro, el experto en la materia pretenderá encontrar una solución intermedia entre una cantidad de incorporación lo más elevada posible y la rentabilidad.

El polímero en emulsión puede estar constituido también como un polímero de núcleo-envuelta. El polímero de núcleo-envuelta representa en este caso un polímero que fue preparado mediante una polimerización en emulsión en dos etapas o en varias etapas, sin que la constitución del núcleo-envuelta fuese mostrada, por ejemplo, por microscopía electrónica. Si el activador polimerizable solamente está incorporado en el núcleo, es decir en la primera etapa, entonces una estructura de este tipo coopera a que el activador no esté accesible para el peróxido hasta la expansión y, por consiguiente, se impida una polimerización prematura. Una forma de realización es que los monómeros polares queden limitados a la envuelta, núcleo y envuelta, a excepción del activador polimerizable en el núcleo, estén constituidos, sin embargo, por lo demás iguales. En otra forma de realización, el núcleo y la envuelta pueden diferenciarse esencialmente en la composición del monómero, lo cual repercute, por ejemplo, sobre la temperatura de transición vítrea respectiva. En este caso, es ventajoso que la temperatura de transición vítrea de la envuelta se encuentre por encima de la del núcleo, preferiblemente por encima de 60°C, de manera particularmente preferida por encima de 80°C, en particular por encima de 100°C. Adicionalmente, también en esta forma de realización, los monómeros polares pueden quedar limitados a la envuelta. En general, el experto en la materia elegirá sólo la estructura de núcleo-envuelta más compleja cuando pueda conseguir con ello propiedades ventajosas. El objetivo puede ser una mejor protección del activador frente a un contacto prematuro con el peróxido a través de la envuelta. El monómero del activador se incorpora entonces preferiblemente en el núcleo. Asimismo, puede tratarse de hacer más flexibles a los polímeros curados. En tales casos, el núcleo se ajusta con una temperatura de transición vítrea relativamente baja. La envuelta, con una mayor temperatura de transición vítrea, tiene entonces la misión de garantizar la resistencia a la expansión deseada y, eventualmente, el aislamiento como sólido. La relación ponderal de núcleo a envuelta depende de lo bien que deba ser protegido el activador o de qué efectos se puedan esperar por parte de esta estructura. En principio, esta relación puede oscilar entre 1:99 y 99:1, es decir, por norma general no es crítica, siempre que no perjudique a la finalidad del polímero en emulsión A, de activar de manera deseada la polimerización del sistema bicomponente o multicomponente.

Si se pretende proteger al activador a través de la envuelta, entonces la proporción de envuelta se limitará, por norma general, a la magnitud necesaria con el fin de posibilitar una elevada proporción de activador en el polímero en emulsión. Si mediante la estructura se alcanzan efectos particulares, p. ej. una flexibilización de los sistemas polímeros curados mediante un polímero de núcleo con una temperatura de transición vítrea baja, entonces la relación de núcleo-envuelta se ha de ajustar a los efectos deseados. La mayoría de las veces, el experto en la materia ajustará la proporción de la envuelta entre 10% en peso y 50% en peso, preferiblemente entre 20% en peso y 40% en peso, en particular entre 25% en peso y 35% en peso.

En este sentido, la invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de un polímero en emulsión de acuerdo con la invención, en el que los componentes a) a e) del componente A) se polimerizan en emulsión acuosa.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo en este caso de un modo generalmente conocido por el experto en la materia. La realización de una polimerización en emulsión se describe a modo de ejemplo en el documento EP 0376096 B1.

Preferiblemente, se elige un iniciador el cual no forma sistema redox alguno con el activador A e) polimerizable. Son adecuados, por ejemplo, iniciadores azo tal como la sal Na del 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoalélico).

El sólido del componente A puede obtenerse mediante procedimientos conocidos a partir de la dispersión. A ellos pertenecen secado por pulverización, coagulación por congelación con filtración en vacío con embudo Büchner y secado, así como el prensado mediante extrusora. Preferiblemente, el polímero se obtiene mediante secado por pulverización.

Si no estorba una determinada cantidad de agua en la aplicación, el componente A puede añadirse al sistema también en forma de dispersión acuosa.

La masa molar del componente A), expresada como media ponderal del peso molecular M_w , afecta en cierta medida a la resistencia a la expansión. Medias ponderales elevadas del peso molecular M_w actúan tendencialmente de modo que aumentan la resistencia a la expansión, mientras que medias ponderales más bajas del peso molecular M_w actúan de forma reductora. Con ello, el tiempo en estado preparado deseado es, entre otros, determinante para que el experto en la materia elija una elevada masa molar o más bien una baja.

Si a través de la masa molar no se deben alcanzar efectos particulares, entonces el experto en la materia ajustará la masa molar, por norma general, entre 10.000 g/mol y 5.000.000 g/mol, preferiblemente, entre 50.000 g/mol y 1.000.000 g/mol y, de manera muy particularmente preferida, entre 100.000 g/mol y 500.000 g/mol. La masa molar se determina mediante cromatografía de permeación en gel. La medición tiene lugar en THF, como patrón de calibrado sirve PMMA.

La resistencia a la expansión puede también ajustarse mediante la elección del tamaño de partículas. Cuanto mayor sea el diámetro de las partículas, tanto menor será la velocidad de expansión.

El tamaño de partículas primarias del componente A oscila, por norma general, entre 50 nm y 2 micrómetros, preferiblemente entre 100 nm y 600 nm y, de manera muy particularmente preferida, entre 150 nm y 400 nm. El tamaño de partículas se mide con un aparato Mastersizer 2000 versión 4.00.

Si el procedimiento para la preparación de los polímeros de acuerdo con la invención se lleva a cabo a modo de un procedimiento de polimerización con núcleo/envuelta, considerando las ejecuciones hechas anteriormente, es particularmente conveniente para la invención que los componentes a) a e) sean polimerizados en una primera etapa como núcleo y luego, seguidamente, en otra etapa, como envuelta, una mezcla de los componentes a) a d). Con ello se alcanza una encapsulación particularmente buena o un enmascaramiento del componente activador.

En una variación particularmente preferida del procedimiento de la invención, se procede de modo que los componentes a) a e) para el núcleo y los componentes a) a d) para la envuelta se eligen de manera que en el polímero resultante, la temperatura de transición vítrea T_{GS} de al menos una envuelta sea mayor que la temperatura de transición vítrea T_{GK} del núcleo, determinándose las temperaturas de transición vítrea T_G según la norma EN ISO 11357.

Todavía otra modificación del procedimiento prevé que los componentes a) a d) para la envuelta se elijan de modo que en el polímero resultante la temperatura de transición vítrea T_{GS} de al menos una envuelta sea mayor que 80, preferiblemente mayor que 100°C, determinándose la temperatura de transición vítrea T_{GS} según la norma EN ISO 11357.

La polimerización en emulsión es básicamente posible como una polimerización en tandas o semi-continua, siendo preferida una polimerización semi-continua. Asimismo, es posible la preparación de A) a través de una polimerización en mini-emulsión. Los modos de proceder son conocidos por el experto en la materia.

Antes de la aplicación, el polímero en emulsión A preferiblemente secado por pulverización, así como el componente C se suspenden en un monómero o una mezcla de monómeros que contiene los componentes D, E y F. El polímero suspendido se expande en el espacio de un determinado período de tiempo a través del monómero o los monómeros B. Con ello, el componente de activador fijado al polímero se hace accesible para el peróxido y, con ello, se inicia la reacción de polimerización.

De los largos tiempos en estado preparado después de la mezclado de los componentes, se puede concluir que el activador fijado al polímero está lo suficientemente oculto en las partículas del polímero. Sorprendente es el rápido e intenso incremento de la temperatura en un determinado instante, el cual demuestra que con el procedimiento de acuerdo con la invención se puede ajustar un largo tiempo en estado preparado, sin que se vea afectada una posterior polimerización.

Componente B: Los monómeros

El tiempo en estado preparado de la formulación a base los componentes A, B, C, D, E y F) puede verse afectado por el poder de expansión de los monómeros empleados en el componente B. Mientras que el (met)acrilato de metilo posee un elevado poder de expansión y, con ello, conduce a tiempos en estado preparado más cortos, monómeros más intensamente hidrófobos tales como, por ejemplo, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol y monómeros con un elevado peso molecular tales como, por ejemplo, (met)acrilato de etiltriglicol incrementan, por normal general, el tiempo en estado preparado.

Como monómeros pueden emplearse básicamente todos los monómeros de metacrilato y acrilato y estireno así como sus mezclas. Son posibles, pero no son preferidas porciones secundarias de otros monómeros tales como acetato de vinilo, versatato de vinilo, viniloxipolietilenglicol, ácido maleico y fumárico y sus anhídridos o ésteres, siempre que no se perturbe la copolimerización. Criterios para la elección de los monómeros son su poder de disolución, acortamiento de la polimerización, adherencia al sustrato, presión de vapor, posibilidades toxicológicas y olor. Ejemplos de (met)acrilatos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de feniletilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de metilo o de etiltriglicol, metacrilato de butildiglicol, di(met)acrilato de etilenglicol, así como di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol y sus homólogos superiores, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol y sus homólogos superiores, di(met)acrilato de 1,3- y 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol, di(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetilolpropano,

tri(met)acrilato de un trimetilolpropano etoxilado con 3 - 10 moles de óxido de etileno, di(met)acrilato de un bisfenol-A etoxilado con 2 - 20 moles de óxido de etileno, preferiblemente 2 - 10 moles de óxido de etileno y/o un dimetacrilato de polietilenglicol con 1 - 15 unidades de óxido de etileno y (met)acrilato de alilo. Otros ejemplos son ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, monoésteres del ácido maleico y succínico con metacrilato de hidroxietilo y del éster del ácido fosfórico de (met)acrilato de hidroxietilo, cuya proporción es la mayoría de las veces secundaria.

Se prefiere para el componente B), entre otros, uno o una pluralidad de compuestos elegidos del grupo consistente en metacrilato de etiltriglicol, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobornilo, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, metacrilato de hidroxipropilo, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de un trimetilolpropano etoxilado con 3 - 10 moles de óxido de etileno, dimetacrilato de un bisfenol-A etoxilado con 2 - 10 moles de óxido de etileno y/o un dimetacrilato de polietilenglicol con 1 - 10 unidades de óxido de etileno.

Particularmente preferidos son (met)acrilatos con un peso molecular por encima de 140 g/mol, de manera particularmente preferida por encima de 165 g/mol y, en particular, por encima de 200 g/mol.

Por motivos toxicológicos, los metacrilatos adquieren preferencia con respecto a los acrilatos.

Junto a tiempos en estado preparado prolongados, en virtud de una baja velocidad de expansión, los monómeros con un elevado peso molecular tienen, además, la ventaja de emisiones menores. Por otra parte, su viscosidad aumenta, por norma general, con la masa molar y disminuye el poder de disolución para el polímero en emulsión, de modo que, en particular cuando se utilizan conjuntamente polímeros u oligómeros en proporciones dignas de mención, debe asumirse una solución intermedia.

Componente C:

El peróxido es el compañero del activador en el sistema redox. Su proporción oscila, por norma general, entre 0,05% en peso y 10% en peso, preferiblemente de 0,1% en peso a 5% en peso. La mayoría de las veces se elige una proporción de 0,5% - 5% en peso, preferiblemente 0,5% en peso - 3% en peso, en particular 0,5% en peso - 2% en peso. Determinante para la proporción de peróxido es que en el caso de la aplicación prevista tenga lugar un curado completo en el tiempo deseado y que el sistema curado presente las propiedades adecuadas para la finalidad de empleo.

Por norma general, el peróxido se encuentra flegmatizado, p. ej., en plastificante o agua u otros medios. Contenidos en peróxidos típicos de esta formulación de peróxido se encuentran en 20% en peso - 60% en peso. Como peróxidos entran en consideración, en primer término, por ejemplo peróxido de dibenzoilo y peróxido de dilauro.

Otra variante consiste en absorber el peróxido en un polímero en emulsión (componente C'). En otra forma de realización de la invención, el componente C se compone, por lo tanto, de un polímero en emulsión que contiene un peróxido (componente C'). El polímero en emulsión del componente C' puede estar constituido de la misma manera o diferente al componente A, pero no contiene activador polimerizable alguno en calidad de comonómero. Contenidos en peróxido típicos en el componente C' se encuentran por debajo de 20% en peso, en particular por debajo de 10% en peso.

Después de la mezclado de todos los componentes, la polimerización se inicia cuando están expandidas las partículas de polímero de los dos componentes A y C'.

En este caso, por norma general, no es crítico si los polímeros en emulsión A y C' tengan una composición igual o diferente, siempre que no repercuta de forma negativa una eventual incompatibilidad.

Componente D:

En calidad de oligómeros pueden emplearse poliésteres insaturados tales como (met)acrilatos de poliuretano basados en poliéter-, poliéster- o policarbonato-dioles, así como mezclas de los mismos. Además, pueden emplearse prepolímeros terminados en vinilo a base de acrilonitrilo y butadieno. Pueden emplearse también (met)acrilatos de epóxidos y también copolímeros en forma de estrella, tal como son accesibles, por ejemplo, por polimerización de (met)acrilatos en presencia de mercaptanos polifuncionales.

Preferiblemente, los oligómeros están varias veces insaturados.

También pueden emplearse polímeros a base de poliácridatos, poliésteres, poliéteres, policarbonatos o los correspondientes copolímeros. Éstos pueden estar tanto saturados como también insaturados. La relación de mezcla así como la cantidad de uso depende de la aplicación pretendida. Los polímeros o bien su proporción se eligen, por norma general, de modo que la viscosidad de la mezcla no se vea afectada negativamente.

La masa molar de los oligómeros insaturados asciende típicamente a 500 hasta 20.000, en particular a 1.000 hasta 5.000 g/mol. Polímeros saturados tienen típicamente masas molares por encima de 20.000, por ejemplo 50.000 – 200.000 g/mol. En todos los casos se trata de valores de media ponderal del peso molecular.

Componente E):

El inhibidor de la polimerización se requiere para garantizar una estabilidad al almacenamiento suficiente de la mezcla de los componentes B), D), E) y F). El efecto de los inhibidores consiste, la mayoría de las veces, en que actúan como captadores de radicales para los radicales libres que aparecen en la polimerización. Para detalles ulteriores se remite a la bibliografía científica actual, en particular al Römpp-Lexikon Chemie; editores: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, Nueva York; 10ª edición (1996); palabra clave "Antioxidantes" y las citas bibliográficas citadas en ese punto.

Inhibidores adecuados comprenden, entre otros, fenoles eventualmente sustituidos, hidroquinonas eventualmente sustituidas tales como, por ejemplo, hidroquinona monometiléter (HQME), quinonas eventualmente sustituidas, pirocatequinas eventualmente sustituidas, tocoferol, terc-butilmetoxifenol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT), galato de octilo, galato de dodecilo, ácido ascórbico, aminas aromáticas eventualmente sustituidas, complejos de metales eventualmente sustituidos de una amina aromática, triazinas eventualmente sustituidas, sulfuros orgánicos, polisulfuros orgánicos, ditiocarbamatos orgánicos, fosfitos orgánicos y fosfonatos orgánicos, fenotiazina y 4-hidroxí-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-óxido.

Se emplean preferiblemente hidroquinonas eventualmente sustituidas y fenoles eventualmente sustituidos. Se prefieren particularmente hidroquinona, hidroquinona monometiléter y 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol.

Por norma general, es suficiente 0,2% en peso de inhibidor, la mayoría de las veces la proporción se encuentra claramente por debajo, por ejemplo en 0,05% en peso o menor. El tiempo en estado preparado del sistema después de la aportación por mezclado de los componentes A y C se controla de acuerdo con la invención a través de la expansión del componente A. Proporciones superiores a 0,2% en peso de inhibidor, p. ej., 1% en peso o superiores, que en sistemas del estado conocido de la técnica se emplean a veces para prolongar el tiempo en estado preparado, no son, por lo tanto, la mayoría de las veces necesarios, pero no deben excluirse. Se prefiere un contenido de como máximo 0,2% en peso, en particular como máximo 0,05% en peso.

Componente F):

La formulación puede contener, junto a los componentes descritos, materiales de carga en partículas habituales tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, negro de carbono o dióxido de silicio, vidrio, perlas de vidrio, polvo de vidrio, cemento, arena de cuarzo, harina de cuarzo, arena, corindón, gres, klinker, baritina, magnesia, carbonato de calcio, harina de mármol o hidróxido de aluminio, pigmentos minerales u orgánicos y coadyuvantes.

Los coadyuvantes pueden ser, por ejemplo: plastificantes, agua, coadyuvantes de igualación, agentes espesantes, desespumantes, adherentes o reticulantes. Preferiblemente, junto a plastificantes, eventualmente empleados para la flegmatización del peróxido, no está contenido ningún otro plastificante.

Los materiales de carga en partículas presentan habitualmente un diámetro del grano de aprox. 0,001 mm hasta aprox. 6 mm.

Por cada parte en peso de polímero se emplean habitualmente 0 a 8 partes en peso de materiales de carga.

La relación de mezcla

La relación de mezcla depende de la aplicación pretendida. Ésta determina la cantidad empleada de los componentes A – F. La relación de mezcla de los componentes empleados se ha de elegir preferiblemente de modo que se alcance una polimerización completa del sistema proporcionado. En particular, convenientemente debe estar a disposición una cantidad suficiente de un sistema iniciador redox, proporcionándose el activador, al menos de manera predominante, en forma de un polímero en emulsión (componente A).

Dado que la proporción del activador A e) polimerizable en el componente A puede elegirse dentro de amplios límites, también para la cantidad de partida del componente A existe un amplio campo de acción. Así, la proporción del componente A puede oscilar entre 0,8 y 69,94% en peso y, de nuevo, puede estar contenido 0,1 a 95% en peso del activador polimerizable. Por norma general, la cantidad de activador se ajusta a la proporción empleada del peróxido. El peróxido es el compañero del activador en el sistema redox. Su proporción oscila, por norma general, entre 0,05% en peso y 10% en peso, preferiblemente 0,1% en peso a 5% en peso. La mayoría de las veces, se elige una proporción de 0,5% en peso – 5% en peso, preferiblemente 0,5% en peso – 3, en particular 0,5% en peso – 2% en peso. Determinante para la proporción de peróxido y para la proporción del componente A es que en el caso de la

aplicación prevista tenga lugar en la medida deseada una polimerización completa en el tiempo deseado y que el sistema curado ofrezca un comportamiento adaptado a la finalidad de uso.

5 La proporción de un monómero etilénicamente insaturado (componente B) puede oscilar entre 30% en peso y 99% en peso. Preferiblemente, esta proporción asciende a 40% en peso – 90% en peso, en particular a 40% en peso – 80% en peso. La proporción de un oligómero o polímero (componente D) asciende a 0% en peso – 60% en peso, preferiblemente a 0% en peso – 40% en peso, en particular a 0% en peso – 30% en peso.

10 Además, la mezcla puede contener entre 0 y 800 partes en peso, referido a la suma de A – D a 100 partes en peso de materiales de carga, pigmentos y demás coadyuvantes.

Sistemas bicomponentes o multicomponentes preferidos conforme a la invención comprenden

15 A) 0,8% en peso – 69,94% en peso de un polímero tal como se describe antes en esta memoria con un componente de activador fijado al polímero;
B) 30% en peso – 99,14% en peso de uno o una pluralidad de monómeros etilénicamente insaturados;
C) 0,05% en peso – 10% en peso de peróxidos; eventualmente
D) 0% en peso – 60% en peso de oligómeros;
E) 0,01% en peso – 2% en peso de un inhibidor de la polimerización; y, eventualmente,
20 F) 0 – 800 partes en peso de coadyuvantes y aditivos;
en donde la suma de los componentes A) + B) + C) + D) + E) proporciona 100% en peso y la cantidad de F) se refiere a 100 partes en peso de la suma A) + B) + C) + D) + E).

Además, se prefieren también sistemas que contengan 5 a 45% en peso de componente A),
25 40% en peso a 94,89% en peso de componente B),
0,1% en peso a 5% en peso de componente C),
0% en peso – 30% en peso de componente D);
0,01% en peso – 0,2% en peso de componente E)
y
30 0 a 800 partes en peso de componente F),
en donde la suma de los componentes A) + B) + C) + D) + E) proporciona 100% en peso y la cantidad de F) se refiere a 100 partes en peso de la suma A) + B) + C) + D) + E).

Todavía más preferidos son sistemas que contienen
35 5% en peso a 45% en peso de componente A),
50% en peso a 94,50% en peso de componente B),
0,5% en peso a 5% en peso de componente C),
0% en peso de componente D);
y
40 0 a 800 partes en peso de componente F),
en donde la suma de los componentes A) + B) + C) + D) + E) proporciona 100% en peso y la cantidad de F) se refiere a 100 partes en peso de la suma A) + B) + C) + D) + E).

De manera particularmente preferida el contenido del componente D asciende a 0% en peso.
45 De interés para la invención son también sistemas en los que el componente A se presenta en forma líquida. Esto posibilita una mezcladura más sencilla de los distintos componentes antes de la aplicación. Así, el componente A puede obtenerse en forma de dispersión acuosa tal como mediante polimerización en emulsión, puede emplearse sin el aislamiento del polímero o puede suspenderse posteriormente de nuevo en agua. Formas de uso de este tipo presuponen que el agua no perturbe en la cantidad incorporada en el sistema.

50 Si se debe evitar el agua, en el marco de la invención puede ser también ventajoso alcanzar formulaciones líquidas o pastosas estables al almacenamiento de componente A mediante el empleo de un monómero no expandible o bien de una mezcla de monómeros no expandibles, que representan una parte del componente B. Estable al almacenamiento significa que está limitado un eventual aumento de la viscosidad, de modo que sea posible una
55 mezcladura de todos los componentes antes de su uso.

De particular interés para la invención son también sistemas en los que peróxido C) y el componente de activador amínico (encapsulado en el polímero A) se presenten conjuntamente entre sí. Esto es sorprendente, dado que
60 componentes de iniciador de este tipo debían ser almacenados, por norma general, separados uno de otro hasta la aplicación.

En una ejecución particularmente conveniente, la invención comprende un sistema, el cual se caracteriza porque el

componente A) y el componente C) se almacenan conjuntamente y, hasta la aplicación del sistema, al menos un constituyente del componente B) se almacena separado de A) y C), siendo la capacidad de expansión del constituyente almacenado por separado del componente B) para el polímero A) tan elevada que el activador fijado al polímero del polímero A) puede pasar a reaccionar con el componente C).

Un sistema de este tipo se prepara mediante mezclado del peróxido, la mayoría de las veces peróxido de benzoílo, a una dispersión polímera acuosa en la que está encapsulado en el polímero un componente de activador polimerizable, preferiblemente mediante una estructura de núcleo/envuelta. Con ello, el sistema consistente en una dispersión acuosa con componente de activador encapsulado y unido al polímero, y un iniciador peroxídico que se encuentra en la fase acuosa es estable al almacenamiento, dado que se evita un contacto entre el peróxido y la amina. Para aprovechar para la polimerización un sistema de iniciador estable al almacenamiento de este tipo se lleva a cabo una expansión de las partículas de polímero con los monómeros adecuados.

En el marco de la invención puede ser también ventajoso alcanzar una estabilidad al almacenamiento del sistema bicomponente o multicomponente no mediante la fase acuosa, sino mediante el empleo de un monómero no expandible o de una mezcla de monómeros no expandibles. Los monómeros no expandibles representan una parte del componente B.

Un sistema de acuerdo con la invención particular se caracteriza porque el componente A), una parte del componente B) y el componente C) se almacenan conjuntamente, eligiéndose la parte del componente B) de modo que la capacidad de expansión de estos constituyentes del componente B) para el polímero A) es tan escasa que el activador fijado al polímero del polímero A) no puede pasar a reaccionar con el componente C). Sin embargo, es esencial que la capacidad de expansión de la totalidad de los monómeros del componente B, después de la mezclado de todos los componentes, sea lo suficientemente elevada con el fin de desencadenar la polimerización del sistema.

Un sistema de este tipo se prepara, por ejemplo, mediante aislamiento de los polímeros en emulsión arriba descritos, preferiblemente mediante secado por pulverización. El polímero A), así obtenido en forma de sólido, en el que está encapsulado el componente de activador fijado al polímero, se dispersa a continuación en un monómero que no expande o que no disuelve al polímero. Tiene lugar la mezclado de uno o varios peróxidos C), preferiblemente p. ej. peróxido de benzoílo, para esta mezclado, en la que un componente de activador polimerizable está encapsulado en el polímero. Mediante la unión del polímero se excluye prácticamente una posible carga de la superficie de la partícula de polímero por parte del activador. Con ello, el sistema que consiste preferiblemente en un polímero de núcleo/envuelta con componente de activador encapsulado y unido al polímero y un iniciador que se encuentra en la fase de monómero no expandible es por lo tanto, estable al almacenamiento, ya que se evita un contacto entre el componente C) y el activador en el polímero A).

Para el aprovechamiento de un sistema de iniciador estable al almacenamiento de este tipo para la polimerización se lleva a cabo una expansión de las partículas de polímero con monómeros adecuados que son agregados entonces al sistema. El componente de activador se libera y se hace posible un curado de esta mezcla, incluidos los monómeros no expandibles. La resistencia a la expansión se puede ajustar, en particular, tal como se ha descrito antes en esta memoria.

Aplicaciones:

El sistema se adecua básicamente para todos los sistemas bicomponentes tales como pegamentos, resinas de colada, revestimientos de suelos y demás revestimientos reactivos, masas de estanqueidad, masas de impregnación, masas de embutición, tacos reactivos, masas dentales, producción de mármol sintético u otras piedras artificiales, moldes de material sintético porosos para objetos cerámicos, y aplicaciones similares. También es adecuado para el empleo en resinas de poliéster insaturadas y sus aplicaciones típicas.

Particularmente preferida es la aplicación del sistema bicomponente o multicomponente descrito en pegamentos, resinas de colada, revestimientos de suelos, masas para tacos reactivos, masas dentales o masas de estanqueidad.

En una aplicación como resina de colada, puede ser ventajosa una elevada proporción de polímero (componente A), por ejemplo entre 30% en peso y 70% en peso. La proporción del activador en el componente A puede entonces limitarse, por ejemplo, a 0,1% en peso a 5% en peso, referido al componente A. Los componentes B y D considerados juntos se encuentran entonces entre 69,9% en peso y 30% en peso. La porción de peróxido asciende preferiblemente a 0,1% hasta 5% en peso.

En el sector de sistemas altamente reticulados puede ser conveniente delimitar el contenido de polímero (componente A) y emplearlo sólo como soporte de un activador. La proporción del componente A es, por lo tanto,

preferiblemente baja de manera correspondiente y se encuentra, por ejemplo, entre 1% en peso y 10% en peso. La proporción del activador fijado al polímero en el componente A se ha de elegir de manera correspondientemente elevada y puede ascender a 10% en peso o incluso hasta 60% en peso, en casos particulares, también hasta 95% en peso, referido al componente A. Los componentes B y D tomados juntos se encuentran entonces entre 98,9 y 90% en peso. La proporción de peróxido asciende preferiblemente al 0,1% en peso hasta 5% en peso. Los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos sirven para la explicación ulterior de la invención.

Preparación de los polímeros en emulsión

10 Todos los polímeros en emulsión se prepararon en el procedimiento semi-continuo.

La carga previa se agitó en el recipiente de reacción durante 5 min a 80°C. A continuación, la tanda 1 restante se añadió a lo largo de un espacio de tiempo de 3 h, y la tanda 2 se añadió a lo largo de un espacio de tiempo de 1 h. Las tandas 1 y 2 se emulsionaron antes de la adición a la mezcla de reacción. Se utilizó agua desmineralizada.

15 Las tandas se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ensayo nº	Carga previa	Tanda 1	Tanda 2	Caracterización
1	341,0 g de agua 0,72 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 6,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10%	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 400,0 g de MMA 400,0 g de agua	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 380,0 g de MMA 20,0 g de MAS 400,0 g de agua	CS: 38,8% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 158 nm valor del pH: 6,1
2	341,0 g de agua 0,72 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 6,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10%	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 396,0 g de MMA 4,13 g de metacrilato de 2-N-(etilnilino)etilo 400,0 g de agua	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 380,0 g de MMA 20,0 g de MAS 400,0 g de agua	CS: 39,0% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 171 nm valor del pH: 6,1

Tabla 1 continuación

3	341,5 g de agua 0,72 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 6,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 392,0 g de MMA 8,20 g de metacrilato de 2-N-(etilanilino)etilo 400,0 g de agua	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 380,0 g de MMA 20,0 g de MAS 400,0 g de agua	CS: 38,7% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 176 nm valor del pH: 6,0
4	341,0 g de agua 0,72 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 6,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 388,0 g de MMA 12,38 g de metacrilato de 2-N-(etilanilino)etilo 400,0 g de agua	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 380,0 g de MMA 20,0 g de MAS 400,0 g de agua	CS: 38,9% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 189 nm valor del pH: 6,1
5	341,0 g de agua 0,72 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 6,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 384,0 g de MMA 16,50 g de metacrilato de 2-N-(etilanilino)etilo 400,0 g de agua	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 380,0 g de MMA 20,0 g de MAS 400,0 g de agua	CS: 38,6% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 167 nm valor del pH: 5,9
6	342,2 g de agua 0,72 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 6,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 376,0 g de MMA 24,80 g de metacrilato de 2-N-(etilanilino)etilo 400,0 g de agua	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 380,0 g de MMA 20,0 g de MAS 400,0 g de agua	CS: 39,1% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 183 nm valor del pH: 6,1

Tabla 1 continuación

7	342,2 g de agua 0,72 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 6,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 368,0 g de MMA 33,03 g de metacrilato de 2-N-(etilanilino)etilo 400,0 g de agua	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 380,0 g de MMA 20,0 g de MAS 400,0 g de agua	CS: 39,0% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 165 nm valor del pH: 6,3
8	342,2 g de agua 0,72 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 6,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 360,0 g de MMA 41,30 g de metacrilato de 2-N-(etilanilino)etilo 400,0 g de agua	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 380,0 g de MMA 20,0 g de MAS 400,0 g de agua	CS: 38,8% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 236 nm valor del pH: 6,0
9	343,9 g de agua 0,72 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 6,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 340,0 g de MMA 62,40 g de metacrilato de 2-N-(etilanilino)etilo 400,0 g de agua	12,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 24,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 380,0 g de MMA 20,0 g de MAS 400,0 g de agua	CS: 38,7% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 198 nm valor del pH: 6,1
10	262,5 g de agua 0,54 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 4,5 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 240,0 g de MMA 62,10 g de metacrilato de 2-N-(etilanilino)etilo 300,0 g de agua	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 285,0 g de MMA 15,0 g de MAS 300,0 g de agua	CS: 38,7% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 289 nm valor del pH: 5,3

Tabla 1 continuación

11	263,4 g de agua 0,54 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 4,5 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 225,0 g de MMA 77,60 g de metacrilato de 2-N-(etilnilino)etilo 300,0 g de agua	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 285,0 g de MMA 15,0 g de MAS 300,0 g de agua	CS: 38,0% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 283 nm valor del pH: 5,2
12	264,1 g de agua 0,54 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 4,5 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 210,0 g de MMA 93,1 g de metacrilato de 2-N-(etilnilino)etilo 300,0 g de agua	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 285,0 g de MMA 15,0 g de MAS 300,0 g de agua	CS: 38,9% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 340 nm valor del pH: 6,8
13	264,9 g de agua 0,54 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 4,5 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 195,0 g de MMA 108,0 g de metacrilato de 2-N-(etilnilino)etilo 300,0 g de agua	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 285,0 g de MMA 15,0 g de MAS 300,0 g de agua	CS: 39,3% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 161 nm valor del pH: 5,2
14	177,05 g de agua 0,36 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 3,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10%	6,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 12,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 120,0 g de MMA 82,70 g de metacrilato de 2-N-(etilnilino)etilo 200,0 g de agua	6,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 12,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianovalérico) al 10% 190,0 g de MMA 10,0 g de MAS 200,0 g de agua	CS: 38,7% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 173 nm valor del pH: 5,3

Tabla 1 continuación

15	177,6 g de agua 0,36 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 3,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10%	6,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 12,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 110,0 g de MMA 93,10 g de metacrilato de 2-N-(etilnilino)etilo 200,0 g de agua	6,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 12,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 190,0 g de MMA 10,0 g de MAS 200,0 g de agua	CS: 38,7% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 164 nm valor del pH: 5,4
16	260,1 g de agua 0,54 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 4,5 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10%	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 210,0 g de MMA 92,9 g de metacrilato de 2-N-(etilnilino)etilo 300,0 g de agua	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 285,0 g de MMA 15,0 g de MAA 300,0 g de agua	CS: 38,2% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 229 nm valor del pH: 6,1
17	260,1 g de agua 0,54 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 4,5 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10%	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 210,0 g de MMA 92,9 g de metacrilato de 2-N-(etilnilino)etilo 300,0 g de agua	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 270,0 g de MMA 15,0 g de MAA 15,0 g de MAS 300,0 g de agua	CS: 39,0% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 255 nm valor del pH: 5,5
18	260,1 g de agua 0,54 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 4,5 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10%	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 210,0 g de MMA 92,9 g de metacrilato de 2-N-(etilnilino)etilo 300,0 g de agua	9,0 g de disolución de sal Na, sulfonato de parafina C15 al 10% 18,0 g de disolución de sal Na, 4,4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico) al 10% 285,0 g de MMA 15,0 g de MAS 300,0 g de agua	CS: 39,1% de tamaño medio de partículas, Aparato Mastersizer: 227 nm valor del pH: 5,3

Abreviaturas utilizadas en la Tabla 1:

MMA: metacrilato de metilo

MAS: ácido metacrílico

FG: contenido en sólidos

Preparación de una mezcla de monómeros-polímeros y determinación del tiempo de expansión

- 10 20 g (= 40% en peso) del polímero respectivo (componente A) se disponen en un vaso de precipitados (0,2 l). Se añaden 30 g (= 60% en peso) de un monómero o bien de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados (componente B) y con una espátula de madera se agita hasta que la mezcla se considere como ya no elaborable. Este tiempo se indica como el tiempo de expansión o bien tiempo en estado preparado.

Los resultados se recogen en la Tabla 2. Los ensayos sin curado demuestran como mediante la incorporación de monómeros polares se puede aumentar la resistencia a la expansión.

Medición del tiempo de gelificación con el dispositivo GELNORM – temporizador de gel

Descripción del aparato:

El dispositivo GELNORM – temporizador de gel es un aparato automático para la determinación del tiempo de gelificación de resinas de reacción basado en la norma DIN 16945, hoja 1 y la norma DIN 16916.

Estructura del aparato:

Abrazadera, tornillo de mariposa, estampador, micro-interruptor, muelle de retención, tubo de ensayo, soporte para tubos de ensayo

Realización:

Se preparó una mezcla a base de 5 g de polvo y 7,5 g de monómero. La mezcla se agitó durante aprox. 1 min con una espátula de madera y se introdujo en un tubo de ensayo de 160 mm x Ø 16 mm (peso propio, aprox. 10 g). El peso total del tubo de ensayo y la mezcla de ensayo siempre debería ser de 22 g con el fin de garantizar una buena capacidad de reproducción de los resultados en la medición.

El tubo de ensayo, incluido el muelle de retención y la mezcla de ensayo se ajustaron en el soporte del cabezal medidor y al mismo tiempo se colgó el muelle de retención en el micro-interruptor. A continuación, el estampador se sumergió en la mezcla y se afianzó en la abrazadera. Después se inició el ensayo a la temperatura ambiente.

Al alcanzar el punto de gelificación, se detuvo la medición del tiempo mediante el micro-interruptor al sacarlo del tubo de ensayo. El aparato tiene una precisión de lectura de un segundo.

Tabla 2

Ensayo nº	Composición		Componente monómero	Tiempo de expansión [min]	Tiempo de gelificación [min]	Tiempo de polimerización [min]	Temperatura pico [°C]
	Núcleo 50%	Envuelta 50%					
1	100% de MMA	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	31	17	-	-
2	99% de MMA 1% de metacrilato de 2-(N-etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	20	13	144	26,5
3	98% de MMA 2% de metacrilato de 2-(N-etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	24	37	1440	24
4	97% de MMA 3% de metacrilato de 2-(N-etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	30	47	215	47
5	96% de MMA 4% de metacrilato de 2-(N-etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	50	38	130	61
6	94% de MMA 6% de metacrilato de 2-(N-etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	34	43	101	68
7	92% de MMA 8% de metacrilato de 2-(N-etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	30	38	79	70
8	90% de MMA 10% de metacrilato de 2-(N-	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	60	19	123	80

	etilanilino)etilo						
9	85% de MMA 15% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	60	17	98	97
10	80% de MMA 20% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	60	39	60	99
11	75% de MMA 25% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	36	52	66	102
12	70% de MMA 30% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	43	63	73	112
13	65% de MMA 35% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	15	21	35	116
14	60% de MMA 40% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	12	22	26	114
15	55% de MMA 45% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	21	20	46	111
16	70% de MMA 30% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAA	THFMA	125	No medible	188	80
17	70% de MMA 30% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAA 5% de MAS	THFMA	> 450	No medible	> 450	22
18	70% de MMA 30% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	95% de MMA 5% de MAS	THFMA	61	61'	90	100
19	70% de MMA 30% de metacrilato de 2-(N- etilanilino)etilo	98% de MMA 2% de MAS	1,4- BDDMA:HPM A = 1:1	20	36	24	144

Abreviaturas utilizadas en la Tabla 2:

MMA: metacrilato de metilo

MAS: ácido metacrílico

MAA: metacrilamida

THFMA: metacrilato de tetrahidrofurfurilo

1,4-BDDMA: dimetacrilato de 1,4-butanodiol

HPMA: metacrilato de hidroxipropilo

Curado de películas en capa delgada:

Realización: 5 g del polímero respectivo (componente A) se disponen en un vaso de precipitados (0,2 l) y se mezclan con diferentes cantidades de MMA. Las mezclas se combinaron en cada caso con 1,3 g de BP-50-FT.

Se examinaron las siguientes relaciones de mezcla:

Polímero (Componente A)	Metacrilato de metilo	Relación de mezcla (% en peso/% en peso)	BP-50-FT
5 g	11,65 g	30:70	1,3 g
5 g	15,00 g	25:75	1,3 g
5 g	20,00 g	20:80	1,3 g

Las mezclas producidas se rasparon para formar películas. El espesor de capa varía en este caso entre 0,85 mm y 0,07 mm. El curado de las películas tuvo lugar al aire y había finalizado por completo en el espacio de 60 min.

Determinación de los tiempos de polimerización:

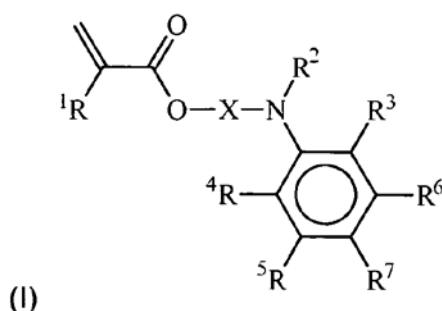
5 Procedimiento de polimerización: Peróxido de benzoílo BP-50-FT (BP-50-FT es un polvo blanco capaz de fluir, contenido 50% en masa de peróxido de benzoílo, flegmatizado con un éster de ácido ftálico) se mezcla en cantidades equimolares al activador con los monómeros B y el componente A.

10 Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en la misma relación de mezcla tal como ya se ha descrito en la determinación del tiempo en estado preparado.

15 El tiempo de polimerización se define como el tiempo que requiere una tanda desde el comienzo de la polimerización (adición de los iniciadores) hasta alcanzar la temperatura pico de la polimerización. Como resultado se indican el tiempo requerido y la temperatura pico. La medición tiene lugar mediante un termómetro de contacto registrando el transcurso de la temperatura.

REIVINDICACIONES

- 1.- Polímero en emulsión, que se puede obtener mediante polimerización de una mezcla que presenta
- 5% en peso a 99,9% en peso de uno o una pluralidad de monómeros con una solubilidad en agua < 2% en peso a 20°C, elegidos del grupo consiste en monómeros de (met)acrilato monofuncionales, estireno y ésteres vinílicos;
 - 0% en peso a 70% en peso de uno o de una pluralidad de monómeros copolimerizables con los monómeros a);
 - 0% en peso a 20% en peso de uno o una pluralidad de compuestos vinílicamente insaturados dos veces o varias veces;
 - 0% en peso a 20% en peso de uno o una pluralidad de monómeros polares con una solubilidad en agua > 2% en peso a 20°C; y
 - 0,1 - 95% en peso de al menos un activador,
- en donde los componentes a) a e) juntos suponen el 100% en peso de los componentes polimerizables de la mezcla, caracterizado porque
- e1) el activador es un compuesto de la fórmula I,



en donde

- R¹ es hidrógeno o metilo;
 - X es un grupo alcanodiilo con 1 a 18 átomos de carbono, lineal o ramificado, que puede estar sustituido una o varias veces con grupos hidroxilo y/o con grupos alcoxi C₁-C₄;
 - R² significa hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado, el cual puede estar eventualmente sustituido una o varias veces con grupos hidroxilo o con grupos alcoxi C₁-C₄, en donde los grupos hidroxilo pueden estar parcialmente esterificados con ácido (met)acrílico;
 - R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷, independientemente uno de otro, significan hidrógeno o un grupo alquilo o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, lineal o ramificado, que pueden estar sustituidos una o varias veces con grupos hidroxilo; y en donde eventualmente dos de los radicales R³ a R⁷ están unidos entre sí para formar un anillo de cinco a siete miembros y, eventualmente, forman con el radical fenilo un sistema de anillo aromático condensado;
- y porque
- e2) el activador e) está incorporado en el polímero en emulsión a través de enlaces covalentes,
- y porque
- los componentes a) a e) se emplean como polímeros de núcleo-envuelta.

2.- Polímero según la reivindicación 1, caracterizado porque R¹ es metilo.

3.- Polímero según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque X es un grupo etileno -CH₂-CH₂- o un grupo 2-hidroxipropileno -CH₂-CH(OH)-CH₂-.

4.- Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque R² se elige del grupo consistente en metilo, etilo y 2-hidroxietilo.

5.- Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque uno de los radicales R³ a R⁷ es metilo, mientras que los cuatro radicales restantes son hidrógeno o dos de los radicales R³ a R⁷ son metilo, mientras que los tres radicales restantes son hidrógeno.

6.- Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque a) se compone de uno o varios monómeros de metacrilato y/o monómeros de acrilato.

7.- Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque e) está presente en una cantidad de 10-60% en peso, preferiblemente de 20-50% en peso.

8.- Polímero según la reivindicación 6, caracterizado porque a) es metacrilato de metilo.

- 9.-Procedimiento para la preparación de un polímero en emulsión, en el que los componentes a) a e) conforme a las reivindicaciones 1 a 8 se polimerizan en emulsión acuosa.
- 5 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que a modo de una polimerización de núcleo-envuelta, los componentes a) a e) se polimerizan en una primera etapa como núcleo y, a continuación de ello, en al menos otra etapa, en forma de envuelta una mezcla de los componentes a) a d).
- 10 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los componentes a) a e) para el núcleo y los componentes a) a d) para la envuelta se eligen de manera que en el polímero resultante la temperatura de transición vítrea T_{GS} de al menos una envuelta es mayor que la temperatura de transición vítrea T_{GK} del núcleo, determinándose las temperaturas de transición vítrea T_G según la norma EN ISO 11357.
- 15 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque los componentes a) a d) para la envuelta se eligen de manera que en el polímero resultante la temperatura de transición vítrea T_{GS} de al menos una envuelta es mayor que 100°C, determinándose la temperatura de transición vítrea T_{GS} según la norma EN ISO 11357.
- 20 13.- Sistema bicomponente o multicomponente que cura mediante un sistema iniciador redox con tiempo en estado preparado controlable, que presenta un polímero conforme a las reivindicaciones 1 a 8 o un polímero obtenido según un procedimiento conforme a las reivindicaciones 9 a 12.
- 25 14.- Sistema bicomponente o multicomponente según la reivindicación 13, que comprende
 A) 0,8 - 69,94% en peso de un polímero en emulsión conforme a las reivindicaciones 1 a 8 u obtenible según el procedimiento conforme a las reivindicaciones 9 a 12;
 B) 30 - 99,14% en peso de uno o una pluralidad de monómeros etilénicamente insaturados;
 C) 0,05 - 10% en peso de peróxidos; eventualmente
 D) 0 - 60% en peso de oligómeros insaturados;
 E) 0,01 - 2% en peso de un inhibidor de la polimerización; y, eventualmente,
 F) 0 - 800 partes en peso de coadyuvantes y aditivos;
 30 en donde la suma de los componentes A) + B) + C) + D) + E) es de 100% en peso, y la cantidad de F) se refiere a 100 partes en peso de la suma A) + B) + C) + D) + E).
- 35 15.- Sistema según la reivindicación 14, que contiene
 5 a 45% en peso de componente A),
 40 a 94,89% en peso de componente B),
 0,1 a 5% en peso de componente C),
 0 - 30% en peso de componente D);
 0,01 - 0,2% en peso de componente E)
 y
 40 0 a 800 partes en peso de componente F),
 en donde la suma de los componentes A) + B) + C) + D) + E) proporciona 100% en peso y la cantidad de F) se refiere a 100 partes en peso de la suma A) + B) + C) + D) + E).
- 45 16.- Sistema según la reivindicación 14, que contiene
 5 a 45% en peso de componente A),
 50 a 94,50% en peso de componente B),
 0,5 a 5% en peso de componente C),
 0% en peso de componente D);
 y
 50 0 a 800 partes en peso de componente F),
 en donde la suma de los componentes A) + B) + C) + D) + E) proporciona 100% en peso y la cantidad de F) se refiere a 100 partes en peso de la suma A) + B) + C) + D) + E).
- 55 17.- Sistema según una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque el componente A) y el componente C) se almacenan conjuntamente y, hasta la aplicación del sistema, al menos un constituyente del componente B) se almacena separado de A) y C), siendo la capacidad de expansión del constituyente almacenado por separado del componente B) para el polímero A) tan elevada que el activador fijado al polímero del polímero A) puede pasar a reaccionar con el componente C).
- 60 18.- Sistema según una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque el componente A), una parte del componente B) y el componente C) se almacenan conjuntamente, eligiéndose la parte del componente B) de modo que la capacidad de expansión de este constituyente del componente B) para el polímero A) es tan escasa que el

activador fijado al polímero del polímero A) no puede pasar a reaccionar con el componente C).

- 5 19.- Sistema según una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque el componente A) y una parte del componente B) se almacenan conjuntamente, eligiéndose la parte del componente B) de modo que la capacidad de expansión de este constituyente del componente B) para el polímero A) es tan escasa que no tiene lugar ningún aumento indeseado de la viscosidad.
- 10 20.- Sistema según la reivindicación 14, caracterizado porque el componente B) es uno o una pluralidad de compuestos elegidos del grupo consistente en metacrilato de metilo o etiltriglicol, metacrilato de butildiglicol, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobornilo, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, metacrilato de hidroxipropilo, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de un trimetilolpropano etoxilado con 3 - 10 moles de óxido de etileno, dimetacrilato de un bisfenol-A etoxilado con 2 - 10 moles de óxido de etileno y/o un dimetacrilato de polietilenglicol con 1 - 10 unidades de óxido de etileno.
- 15 21.- Sistema según la reivindicación 14, caracterizado porque el componente C) presenta peróxido de dibenzoilo y/o peróxido de dilaurilo.
- 20 22.- Uso de un sistema bicomponente o multicomponente según las reivindicaciones 13 a 21 en pegamentos, resinas de colada, revestimientos de suelos y demás revestimientos reactivos, masas de estanqueidad, masas de impregnación, masas de embutición, masas para la producción de mármol sintético u otras piedras artificiales, masas para tacos reactivos, masas dentales, moldes de material sintético porosos para objetos cerámicos, y aplicaciones similares.
- 25 23.- Uso de un sistema bicomponente o multicomponente según las reivindicaciones 13 a 21 en resinas de poliéster y resinas de éster vinílico insaturadas.